



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Materiaalitekniikan koulutusohjelma

Raisa Niemi

PET-MENETELMÄN SOVELTUVUUS METALLITUOTTEIDEN JATKUVATOIMISEEN ESIKÄSITTELYYN

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 7.1.2009.

Valvoja

Professori Simo-Pekka Hannula

Ohjaajat

TkT Outi Söderberg
DI Amar Mahiout



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Koulutus-/tutkinto-ohjelma:
Materiaalitekniikka

DIPLOMITYÖN TIIVISTELMÄ

Tekijä

Raisa Niemi

Diplomityön nimi

PET-menetelmän soveltuvuus metallituotteiden jatkuvatoimiseen esikäsitteilyyn

Tiivistelmä

Diplomityössä vertailtiin kolmea esikäsitteilymenetelmää, joilla puhdistettiin sooli-geeli -prosessiin tarkoitettua pintaa. Työssä tutkittiin, miten ns. PET-menetelmä eli sähköpurkauskiillotus soveltuu metallituotteiden esikäsitteilyyn verrattuna kemialliseen esikäsitteilyyn ja CO₂-puhdistukseen. Lisäksi työssä rakennettiin kelalta-kelalle PET-laitteisto, jolloin PET-menetelmällä pystyttiin esikäsittelemään nauhamaisia metallituotteita jatkuvatoimisesti.

Teoriaosassa käsiteltiin työssä käytettyjä esikäsitteilymenetelmiä, tutkittuja alustamateriaaleja sekä sooli-geeli -pinnoitteita. Sooli-geeli -pinnoitteet osion näkökulma oli, kuinka esikäsitteily vaikuttaa materiaalin pinnoitettavuuteen. Lisäksi työssä käsiteltiin käytettyjen koemenetelmien teoriataustaa. Kokeellisessa osiossa esitettiin koejärjestelyt ja esikäsitteilykokeiden suoritus.

Tutkimuksessa selvitettiin esikäsitteilyjen vaikutusta pinnan puhdistuvuuteen ja rakenteeseen, pinnoitteen ja pinnan väliseen adheesioon sekä pinnoitteen korroosionkestoon. Pinnan puhdistuvuutta tutkittiin kontaktikulmamittauksilla. Kontaktikulmamittauksilla tutkittiin myös pinnoitteen hydrofobisuutta ennen ja jälkeen suolasumutestin. ESCA- ja SIMS-mittauksilla tutkittiin pintakerroksen rakennetta ja koostumusta, sekä pinnan puhdistuvuutta. Pinnan rakenteen tutkimiseen käytettiin lisäksi SEM:iä ja TEM:iä. Pinnoitteen ja pinnan välistä adheesiota tutkittiin taiputus- ja teippikokeilla. Suolasumukokeella tutkittiin, mitä vaikutuksia suolasumualtistuksella on pinnoitteen ominaisuuksiin.

PET-käsittely soveltui parhaiten austeniittisen ruostumattoman teräksen puhdistamiseen. Paras ulkonäkö ja siistein pinnoite jatkuvatoimisesti PET-käsiteltävään teräsnauhaan saatiin hitaimmalla vetonopeudella, koska tällöin nauhan käsittelyaika oli riittävän pitkä. PET-käsittely sopi myös kuparimateriaaleille, mutta ongelmana oli kuparin voimakas hapettuminen välittömästi käsittelyn jälkeen. Ferriittinen ruostumaton teräs puhdistui parhaiten kemiallisella esikäsitteilyllä. Kaikissa CO₂-puhdistetuissa pinnoissa pintaprofiili näkyi voimakkaana ja pinnat jäivät likaisemmiksi kuin muilla puhdistusmenetelmillä. Käytetty pinnoite ei soveltunut kuparinäytteiden korroosiosuojaukseen, koska pinnoite alkoi syöpyä jo vuorokauden kuluttua suolasumukokeen aloittamisesta. Ruostumattomilla teräsnäytteillä pinnoite vanheni suolasumukokeessa, jolloin pinnoitteen hydrofobisuus huononi erittäin paljon esikäsitteilyä riippumatta.

Työn valvoja

Prof. Simo-Pekka Hannula

Työn ohjaajat

TkT Outi Söderberg, DI Amar Mahiout

Professuuri

Materiaalitiede

Koodi

MT-45

Sivumäärä

109+2

Kieli

Suomi

Avainsanat

PET-menetelmä, esikäsitteily, pinnoite, CO₂-puhdistus, sooli-geeli

Päiväys

7.1.2009



**HELSINKI UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY**
**Faculty of Chemistry and Materials
Sciences**
**Degree Programme: Material Science and
Engineering**

ABSTRACT OF MASTER'S THESIS

Author	
Raisa Niemi	
Title of Thesis	
Feasibility of PET-method for continuous pretreatment of metal products	
Abstract	
<p>Three pretreatment methods, which were used for surface cleaning in sol-gel process, were compared in this Master's Thesis. The compared methods were PET-method (<i>Plasma Electrolytic Treatment</i>), chemical pretreatment and dry ice blasting. Also, roll-to-roll PET-equipment was built in this work. With this equipment, it was possible to pretreat strip metal products.</p> <p>The literature part of this work dealt with the pretreatment methods and substrate materials used in the experimental part. Also, sol-gel process and sol-gel coatings were briefly presented in this work. The viewpoint of sol-gel -part was how pretreatment affects the coating process. Theoretical background of test methods was also dealt with. In the experimental part the applied research methods and the performing of the experiments were introduced.</p> <p>The effect of pretreatment on cleanliness and structure of the surface, adhesion between substrate and coating, and corrosion resistance of the coating were studied in this work. The cleanliness of the pretreated surfaces and hydrophobicity of coating before and after salt spray test were determined with contact angle measurements. The structure, composition and cleanliness of the pretreated surfaces were studied by ESCA and SIMS measurements. SEM and TEM were used for structure studies, too. Adhesion of coatings on substrates was studied by tape and bending tests. Property changes of coated materials during salt spray exposure were studied by salt spray test.</p> <p>PET-method suited best for cleaning of austenitic stainless steel. The best appearance and smoothest coating of stainless steel strip in the roll-to-roll case were achieved by lowest processing speed in continuous PET-treatment. In that case, the processing time of steel strip was long enough. PET-method suited also for cleaning of copper products, but unfortunately copper surface became oxidized immediately after the PET-treatment. The best cleaning results with ferritic stainless steel were achieved by chemical pretreatment. All the dry ice blasted surfaces were dirtier and coarser than surfaces cleaned by other pretreatment methods. The sol-gel coating used in the experimental part was not suitable for corrosion protection of copper samples because the coating started to corrode already after a day of starting the salt spray test. The stainless steel samples coated by same sol-gel coating did not corrode in the salt spray test, but the coating aged during the test. Because of aging, the hydrophobicity of coating deteriorated regardless of pretreatment method.</p>	
Supervisor	Instructors
Professor Simo-Pekka Hannula	D.Sc. (Tech.) Outi Söderberg, M.Sc. (Tech.) Amar Mahiout
Chair	Chair code
Materials Science	MT-45
Pages	Language
109+2	Finnish
Keywords	Date
PET-method, pretreatment, coating, dry ice blasting, sol-gel	7.1.2009

Alkusanat

Tämä diplomityö on tehty Teknillisessä korkeakoulussa Materiaalitekniikan laitoksella professori Simo-Pekka Hannulan Uusien materiaalien ja niiden ominaisuuksien tutkimusryhmässä. Työ on osa Tekesin NewPro -ohjelman ”Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille (PUHTEET 2)” -projektia, johon TKK:n ja VTT:n lisäksi ovat osallistuneet Outokumpu Stainless Oy, Rautaruukki Oyj, Luvata Pori Oy, Millidyne Oy, Beneq Oy, Vaahto Roll Service, Savcor Oy, Stala Oy, Suomen kuumasinkitsijät r.y., Metso Paper Oy, Fläkt Woods Oy ja Linjateräs Oy.

Kiitos työni valvojalle professori Simo-Pekka Hannulalle mahdollisuudesta tehdä diplomityöni mielenkiintoisesta aiheesta sekä hänen työtäni kohtaan osoittamasta kiinnostuksesta.

Suuret kiitokset työni ohjaajille TkT Outi Söderbergille ja DI Amar Mahiout’lle hyvästä ohjauksesta, rakentavasta kritiikistä sekä kannustavasta suhtautumisesta.

Kiitokset kaikille kokeiden teossa auttaneille niin Materiaalitekniikan laitoksella kuin VTT:llä, erityisesti Jarmo Siiviselle, Yangling Ge’lle, Jussi Oksaselle ja Pirjo Korpialle. Lisäksi haluan kiittää Seppo Jääskeläistä ja Kai Virtasta Materiaalitekniikan laitoksen pajan osuudesta PET-laitteiston muutostöiden suunnittelussa ja toteutuksessa. Kiitos myös Leena-Sisko Johanssonille ESCA-mittauksista ja Jari Likoselle SIMS-mittauksista.

Kiitokset perheelleni tuesta opintojeni aikana sekä opiskelukavereilleni yhteisistä opiskeluvuosista.

Espoo, tammikuu 2009



Raisa Niemi

SISÄLLYSLUETTELO

LUETTELO KÄYTETYISTÄ SYMBOLEISTA JA LYHENTEISTÄ.....	3
1 JOHDANTO	5
2 KÄYTETTÄVÄT ESIKÄSITTELYMENETELMÄT	7
2.1 YLEISTÄ PET-MENETELMÄSTÄ	7
2.1.1 PET-menetelmän fysikaalinen ja kemiallinen tausta	9
2.1.2 PET-laitteisto, yleinen kuvaus	12
2.2 YLEISTÄ HIILIHAPPOJÄÄPUHALLUKSESTA	13
2.2.1 Hiilihappojääpuhalluksen toimintaperiaate	13
2.2.2 Hiilihappojääpuhalluksen käyttö	14
2.2.3 Esimerkki hiilihappojääpuhalluslaitteistosta	15
2.3 KEMIALLISET ESIKÄSITTELYMENETELMÄT	16
2.3.1 Rasvanpoisto	16
2.3.2 Peittäus	18
3 ESIKÄSITELTÄVÄT MATERIAALIT	19
3.1 RUOSTUMATTOMAT TERÄKSET	19
3.1.1 Austeniittinen EN 1.4301 (AISI 304)	22
3.1.2 Ferriittinen EN 1.4016 (AISI 430)	22
3.2 KUPARIT	23
3.2.1 Fosforilla deoksidoitu kupari CW024A (Cu-DHP)	26
3.2.2 Hapeton kupari CW008A (Cu-OF)	26
4 SOOLI-GEELI –PINNOITTEET	28
4.1 SOOLI-GEELI –MENETELMÄ	28
4.1.1 Sooli-geeli -kalvon valmistaminen	30
4.2 SOOLI-GEELI –PINNOITTEIDEN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖSOVELLUKSET ...	30
4.3 ESIKÄSITTELYN VAIKUTUS MATERIAALIN PINNOITETTAVUUTEEN	31
5 KÄYTETYT TUTKIMUSMENETELMÄT	33
5.1 KONTAKTIKULMAMITTAUS JA PINTAENERGIA	33
5.2 MIKROSKOPIA	35
5.2.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)	35
5.2.2 Läpivalaisuelektronimikroskooppi (TEM)	37
5.3 RÖNTGENFOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA (ESCA)	38
5.4 SEKUNDÄÄRI-IONIMASSASPEKTROSKOPIA (SIMS)	39
5.5 ADHEESIOKokeet	41
5.5.1 Taivutuskoe	41
5.5.2 Teippitesti	42
5.6 SUOLASUMUKOE	43
6 KOEJÄRJESTELYT JA KOKEIDEN SUORITUS	44
6.1 KOKEISSA KÄYTETYT LÄHTÖMATERIAALIT	44
6.2 PET-PUHDISTUSKOKEET	45
6.2.1 Panosprosessin kokoonpano	45
6.2.2 Kelalta-kelalle -kokoonpano	47
6.2.3 Käytetyt elektrolyytit	48

6.2.4	Esikäsittely PET-panosprosessissa.....	49
6.2.5	Esikäsittely jatkuvatoimisessa PET-menetelmässä.....	50
6.3	HIILLIHAPPOJÄÄPUHALLUS	51
6.4	KEMIAALLISET ESIKÄSITTELYKOKKEET	53
6.4.1	Ruostumattomat teräket	53
6.4.2	Kupari	54
6.5	NÄYTTEIDEN PINNOITTAMINEN	55
6.6	NÄYTTEIDEN VALMISTAMINEN MIKROSKOPIA- JA PINTATUTKIMUKSIA VARTEN	56
6.6.1	SEM-näytteet	56
6.6.2	TEM-näytteet	57
6.6.3	Pintatutkimusnäytteet ESCA:an ja SIMS:iin.....	58
6.7	PINNANKARHEUSMITTAUKSET	58
6.8	ADHEESIOKOKKEET	59
6.9	SUOLASUMUKOKKEET.....	60
7	KOETULOKSET	61
7.1	ESIKÄSITELTYJEN JA PINNOITETTujen NÄYTTEIDEN SILMÄMÄÄRÄINEN TARKASTELU.....	61
7.2	PINNANKARHEUSMITTAUKSET	65
7.3	KONTAKTIKULMAMITTAUKSET	66
7.4	SEM-TULOKSET	73
7.5	TEM-TULOKSET	79
7.6	ESCA-TULOKSET	80
7.7	SIMS-TULOKSET	84
7.8	TAIVUTUSKOE	87
7.9	TEIPPITESTI	89
7.10	SUOLASUMUKOE.....	91
8	TULOSTEN TARKASTELU.....	95
8.1	ESIKÄSITTELYJEN VAIKUTUS PINNAN PUHDISTUVUUTEEN	95
8.2	ESIKÄSITTELYJEN VAIKUTUS PINNAN RAKENTEESEEN	96
8.3	ESIKÄSITTELYJEN VAIKUTUS PINNAN JA PINNOITTEEN VÄLISEEN ADHEESIOON	98
8.4	PINNOITTEEN SUOLASUMUALTISTUMISEN SEURAUKSET	98
8.5	PET-MENETELMÄN SOVELTUVUUS METALLITUOTTEIDEN JATKUVATOIMISEEN ESIKÄSITTELYYN	99
9	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	101
10	JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET.....	103
11	LÄHDELUETTELO	104

Luettelo käytetyistä symboleista ja lyhenteistä

A	ampeeri, virran yksikkö
AASS	etikkahapposuolasumukoe
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
at-%	atomiprosentti
bar	baari, paineen yksikkö
BSE	takaisinsironneet elektronit, Backscattered Electrons
C	hiili
°C	celsiusaste, lämpötilan yksikkö
CASS	kuparilla kiihdytetty suolasumukoe
CC-sidos	yksinkertainen hiili-hiili -sidos
cm	senttimetri, pituuden yksikkö
CO ₂	hiilidioksidi
Cs ⁺	cesium-ioni
Cu-Ag	happipitoinen hopeakupari, Tough-pitch copper-silver
Cu-DHP	fosforilla deoksidoitu kupari, runsasfosforinen kupari, Phosphorus-deoxidized copper - High residual phosphorus
Cu-ETP	elektrolyttisesti puhdistettu happipitoinen kupari, Electrically refined tough-pitch copper
Cu-OF	elektrolyttisesti puhdistettu hapeton kupari, Oxygen-free electrically refined copper
CuO	kuparioksidi
Cu(OH) ₂	kuparihydroksidi
dm ³	kuutiodesimetri, tilavuuden yksikkö
EDS	identifiointi säteilyn energian perusteella, Energy Dispersive Spectrometry
ESCA	röntgenfotoelektronispektroskopia, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
g/l	gramma/litra, liuoksen vahvuus
H ₂	vetykaasu
H ₂ O	vesi
IACS	International Annealed Copper Standard
IR	infrapuna
ISO	International Organization for Standardization
keV	kiloelektronivoltti, energian yksikkö
l	litra, tilavuuden yksikkö
m ²	neliometri, pinta-alan yksikkö
min	minuutti, ajan yksikkö
ml	millilitra, tilavuuden yksikkö
mm	millimetri, pituuden yksikkö
M	mega, 10 ⁶
NH ₄ NO ₃	ammoniumnitraatti
(NH ₄) ₂ SO ₄	ammoniumsulfaatti
NH ₄ ⁺	ammoniumioni
nm	nanometri, pituuden yksikkö

NO_3^-	nitraatti-ioni
NSS	neutraali suolasumukoe
O	happi
O_2	happikaasu
OC-ryhmä	hiili-happi -ryhmä
-OH	hydroksidiryhmä
p-%	painoprosentti
PE	sähköpurkauselektrolyysi, plasmaelektrolyysi, Plasma Electrolysis
PED	elektrolyyttinen sähköpurkauspinoitus, Plasma Electrolytic Deposition
PEN/PEC	elektrolyyttinen sähköpurkaustypetys/hiiletys, Plasma Electrolytic Nitriding/Carburizing
PEO	elektrolyyttinen sähköpurkausoksidointi, Plasma Electrolytic Oxidation
PES	elektrolyyttinen sähköpurkauskyllästys, Plasma Electrolytic Saturation
PET	elektrolyyttinen sähköpurkauskiillotus, Plasma Electrolytic Treatment
pH	liuoksen happamuuden tai emäksisyyden yksikkö
pkk	pintakeskeinen kuutiollinen
ppb	miljardisosa, parts per billion
ppm	miljoonasosa, parts per million
PSG21	VTT:n kehittämä sooli-geeli -pinnoite
R_a	pinnankarheuden aritmeettinen keskiarvo
R_{\max}	pintaprofiilin maksimikorkeus pinnankarheusmittauksessa
R_z (DIN)	keskiarvo korkeimman huipun ja matalimman laakson välisestä etäisyydestä kullakin mittaussmatkalla pinnankarheusmittauksessa
S/m	siemens/metri, sähkönjohtavuuden yksikkö
SE	sekundäärielektronit, Secondary Electrons
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi, Scanning Electron Microscope
SFE	vapaa pintaenergia, surface free energy
SIMS	Sekundääri-ionimassaspektroskopia, Secondary Ion Mass Spectrometry
SiO_2	piidioksidi, silika
SO_4^{2-}	sulfaatti-ioni
TEM	läpivalaisuelektronimikroskooppi, Transmission Electron Microscope
til-%	tilavuusprosentti
tkk	tilakeskeinen kuutiollinen
U	jännite
UHV	ultravakuumi, ultrahigh vacuum, $\leq 10^{-9}$ mbar
V	voltti, jännitteen yksikkö
W/Km	wattia / kelvin·metri, lämmönjohtavuuden yksikkö
WDS	idenfiointi karakteristisen röntgensäteilyn perusteella, Wave Dispersive Spectrometry
XPS	röntgenfotoelektronispektroskopia, X-ray Photoelectron Spectroscopy
μ	mikro, 10^{-6}
θ	kontaktikulma
Ωm	ohmimetri, ominaisvastuksen yksikkö

1 Johdanto

Pinnan esikäsittely on tärkeä osa pinnoitusprosessia, koska oikeanlainen esikäsittely takaa onnistuneen pinnoituksen. Esikäsittely täytyy tehdä huolellisesti, sillä siinä tehtyjä virheitä ei voida korjata myöhemmissä vaiheissa. Esikäsittelyjen päämääränä on esimerkiksi vähentää pinnan karheutta sekä poistaa pinnasta epäpuhtauksia, kuten öljyä ja rasvaa. Epäpuhtaudet vaikeuttavat pinnoitteen leviämistä alustamateriaalin pinnalla ja siten johtavat huonoon pinnoitteen tarttumiseen. Jotta saadaan aikaan tasainen pinnoite, pinnan on oltava riittävän puhdas ja alustan pintaprofiilin sopiva käytetylle pinnoitteelle.

Esikäsittelymenetelmiä on hyvin monia erilaisia, koska pinnoitettavat alustamateriaalit ovat erilaisia, eikä tietty esikäsittelymenetelmä sovellu kaikille pinnoitteille tai kaikkiin käyttötarkoituksiin. Esikäsittelymenetelmän valintaan vaikuttavat myös taloudelliset seikat ja ympäristönäkökulmat. Optimaalisin esikäsittelymenetelmä soveltuisi kaikkiin käyttötarkoituksiin käytettävästä materiaalista ja pinnoitteesta riippumatta, sisältäisi vähän työvaiheita, kuluttaisi vähän energiaa ja ympäristöä, ja silti puhdistaisi pintaa riittävästi sekä tekisi alustan pintaprofiilin sopivaksi käytetylle pinnoitteelle.

Tämän diplomityön tavoitteena on vertailla kolmea esikäsittelymenetelmää, joilla puhdistetaan sooli-geeli -prosessiin tarkoitettua pintaa. Vertailtavat esikäsittelymenetelmät ovat PET-menetelmä (*Plasma Electrolytic Treatment*) eli sähköpurkauskiillotus, CO₂-puhdistus eli hiilihappojääpuhallus sekä kemiallinen esikäsittely. Työn nimien mukaisesti näistä perehdytään syvällisimmin PET-menetelmään. Lisäksi työn tavoitteena oli tutkia PET-menetelmän soveltuvuutta nauhamaisten metallituotteiden jatkuvatoimiseen esikäsittelyyn.

Diplomityön kokeellinen osa tehtiin Teknillisen korkeakoulun Materiaalitekniikan laitoksella sekä VTT:n Uudet materiaalit yksikössä. Kaikki esikäsittelykokeet tehtiin VTT:llä. Lisäksi ESCA-mittaukset tehtiin Teknillisen korkeakoulun Analyysikeskuksessa ja SIMS-mittaukset tehtiin VTT:llä. Työssä tutkittujen kappalienäytteiden

alustamateriaalit olivat austeniittinen ruostumaton teräs EN 1.4301 (AISI 304) ja ferriittinen ruostumaton teräs EN 1.4016 (AISI 430) sekä fosforilla deoksidoitu kupari CW024A (Cu-DHP). Kummankin teräsmateriaalien toimitustila oli DB, ja kuparin toimitustila oli H065. Lisäksi tutkittiin pinnaltaan profiloitua austeniittista ruostumattomaa EN 1.4301 -teräsnauhaa (AISI 304) sekä hapetonta ohutlevykuparinauhaa CW008A (Cu-OF). Kaikki alustamateriaalit pinnoitettiin esikäsittelyjen jälkeen samalla sooli-geeli -pinnoitteella.

Tutkimuksessa selvitettiin esikäsittelyjen vaikutusta pinnan puhdistuvuuteen ja rakenteeseen, pinnoitteen ja pinnan väliseen adheesioon sekä pinnoitteen korroosionkestoon. Pinnan puhdistuvuutta selvitettiin kontaktikulmamittauksilla. Kontaktikulmamittauksilla tutkittiin myös pinnoitteen hydrofobisia ominaisuuksia ennen ja jälkeen suolasumutestin. ESCA- ja SIMS-mittauksilla tutkittiin näytteiden pintakerroksen rakennetta ja koostumusta sekä pinnan puhdistuvuutta. Pinnan rakenteen tutkimiseen käytettiin lisäksi pyyhkäisy- ja läpivalaisuelektronimikroskooppeja (SEM ja TEM). Pinnoitteen ja pinnan välistä adheesiota tutkittiin taivutuskokeella ja teippitestillä. Suolasumukokeella selvitettiin pinnoitteen ominaisuuksien muutoksia suolasumualtistuksessa.

2 Käytettävät esikäsittelymenetelmät

Tässä diplomityössä vertaillaan kolmea esikäsittelymenetelmää, jotka ovat PET-menetelmä, hiilihappojääpuhallus ja kemialliset esikäsittelymenetelmät. Työn teoriaosassa perehdytään tarkimmin PET-menetelmään.

2.1 Yleistä PET-menetelmästä

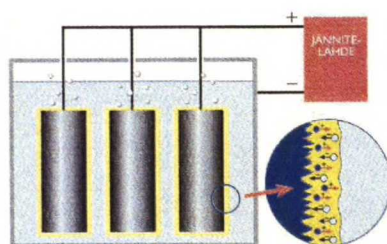
PE -tekniikka tai -menetelmä on yleisnimitys korkeajännitteisille sähkökemiallisille prosesseille, joissa hyödynnetään elektrodi-elektrolyytti -rajapinnassa tapahtuvaa sähköpurkausilmiötä [1, 2]. Lyhenne PE tulee sanoista *Plasma Electrolysis*. Kyseiselle termille ei ole vakiintunutta suomenkielistä nimitystä, mutta se voidaan suomentaa plasma- tai sähköpurkauselektrolyysiksi. PE -menetelmiä käytetään metallien pintojen esi- ja jälkikäsittelyihin. PE -tekniikka on toistaiseksi vähän käytetty menetelmä, joten eri lähteissä käytetyt termit, ja varsinkin suomenkieliset nimitykset, ovat varsin vaihtelevia.

Elektrolyysiin liittyvä sähköpurkausilmiö on keksitty jo 1800-luvun lopulla, mutta käyttökohteita sille on kehitetty vasta 1960-luvulta lähtien [2]. PE-menetelmät muistuttavat perinteisiä elektrolyysiin perustuvia sähkökemiallisia menetelmiä. Merkittäv in ero menetelmien välillä on PE-tekniikassa käytettävä huomattavasti suurempi jännite. PE-menetelmät jaetaan kahteen päätyyppiin, jotka ovat PED eli elektrolyyt tinen sähköpurkauspinoitus (*Plasma Electrolytic Deposition*) ja PES eli elektrolyyt tinen sähköpurkauskyllästys (*Plasma Electrolytic Saturation*) [2]. Tunnetuin PED -menetelmä on PEO eli elektrolyyt tinen sähköpurkausoksidointi (*Plasma Electrolytic Oxidation*) [1-3] ja tunnetuin PES -menetelmä on PEN/PEC -menetelmä eli elektrolyyt tinen sähköpurkaustypetys/hiiletys (*Plasma Electrolytic Nitriding/Carburizing*) [2, 4]. PEO -menetelmä perustuu anodin hapettumiseen ja vastaavasti PES -menetelmät perustuvat käytettävän liuoksen elektrolyysiin ja kationien pelkistymiseen. Käytettävät prosessiparametrit, kuten elektrolyytin koostumus ja lämpötila, jännite ja käsittelyaika riippuvat siitä, mitä PE -menetelmää käytetään ja mikä mate-

riaali on kyseessä. Käsittelyajat vaihtelevat kymmenistä sekunneista kymmeneen minuutteihin. Puhdistus- ja esikäsittelymenetelmissä on lyhimät käsittelyajat ja PED- eli pinnoitusmenetelmissä on pisimmät käsittelyajat. Myös PE -prosessin laitteistossa voi olla eroavaisuuksia sen mukaan, käytetäänkö prosessia materiaalin pinnoittamiseen vai muuhun pintakäsittelyyn. Yleisesti elektrolyytit ovat happamia tai emäksisiä vesiliuoksia, esimerkiksi natriumaluminaatin, -bikarbonaatin, -silikaatin, rikkihapon tai sinkkisulfaatin vesiliuoksia. [2, 3, 5-7]

Elektrolyyttiseen sähköpurkaukseen perustuvia pintakäsittely- ja pinnoitusmenetelmiä on kehitetty pääasiassa Venäjällä ja Kiinassa, mutta 2000-luvun vaihteessa PE -tekniikan kehittäminen on herättänyt kiinnostusta myös Euroopassa ja Amerikassa [1, 2]. Elektrolyyttiseen sähköpurkaukseen perustuva teknologia on nykyään eräs nopeimmin kasvavista ja kehittyvistä osa-alueista pintatekniikan alueella. PEO-menetelmä soveltuu erityisesti kevytmetallien pinnoittamiseen korroosion- ja kulumiskestävyyden parantamiseksi. 2000-luvulla on syntynyt joitakin kaupallisia yrityksiä kevytmetallien, kuten alumiini ja magnesium, pinnoittamiseen [8]. Myös ruostumattomia teräksiä käsitellään PE-menetelmillä [4].

PET-menetelmää käytetään myös metallipintojen esikäsittelyyn ennen pinnoitusta. PET-menetelmä (*Plasma Electrolytic Treatment*) eli elektrolyyttinen sähköpurkauskiillotus tarkoittaa korkeajännitteistä sähkökemiallista prosessia, jossa tapahtuu sähköpurkausilmiö elektrolyytin ja elektrodina toimivan metallikappaleen rajapinnalla. Tämä sähköpurkaus syntyy, kun metallikappaleeseen kytketty jännite ylittää tietyn kriittisen arvon, joka on yleensä useita satoja voltteja. Tällöin metallikappaleen pinnalle syntyy höyryvaippa, jonka sisällä tapahtuu pintaa tasoittavia sähköpurkauksia, jotka kuluttavat pintaa ja siten tasoittavat sitä (kuva 1). [1, 2, 9]



Kuva 1: PET-menetelmän periaate. Kuvassa keltaisella on merkitty kappaleen ympärille muodostuva höyryvaippa, jonka sisällä tapahtuu pintaa tasoittavia sähköpurkauksia. [9]

PET-menetelmä soveltuu eri metallien pinnan kiillottamiseen, oksidikerrosten sekä vahan ja rasvan poistoon, terävien reunojen pyöristämiseen, pinnoituksen esikäsitteilyyn sekä tuotteen jälkikäsitteilyyn [9-11]. PET-menetelmän etuja ovat [1, 2, 9, 11, 12]:

- Alhaiset kemikaali- ja muut kustannukset
- Työvaiheiden väheneminen esikäsitteilyssä
- Ympäristöä vähän kuluttava ja turvallinen prosessi
- Soveltuvuus useille metalleille ja metalliseoksille
- Monimutkaisten muotojen esikäsitteily

PET-menetelmän ongelmat liittyvät lähinnä prosessin optimoinnin ja toistettavuuden vaikeuteen, koska kokeellisesti saatujen tulosten siirtäminen teolliseen tuotantoon on hankalaa. PET-menetelmän on todettu soveltuvan parhaiten pienille kappaleille, koska energiankulutus ja tehontarve kasvavat kappaleen koon kasvaessa. [9, 12]

VTT on tutkinut PET -menetelmän soveltuvuutta metallituotteiden pintakäsittelyyn vuosina 1999 - 2000 [12]. Kyseisessä projektissa menetelmää kokeiltiin esimerkiksi alumiinille ja alumiiniseoksille, painevalusinkille, hiiliteräkselle, messingille, kuparille, ruostumattomalle teräkselle sekä kovakromipinnoitteelle. Painevalusinkkiä lukuun ottamatta kaikille tutkituille materiaaleille saatiin hyviä tai erittäin hyviä kiillotustuloksia. VTT:n projektissa PET-menetelmällä pystyttiin käsittelemään ainoastaan yksittäisiä kappaleita.

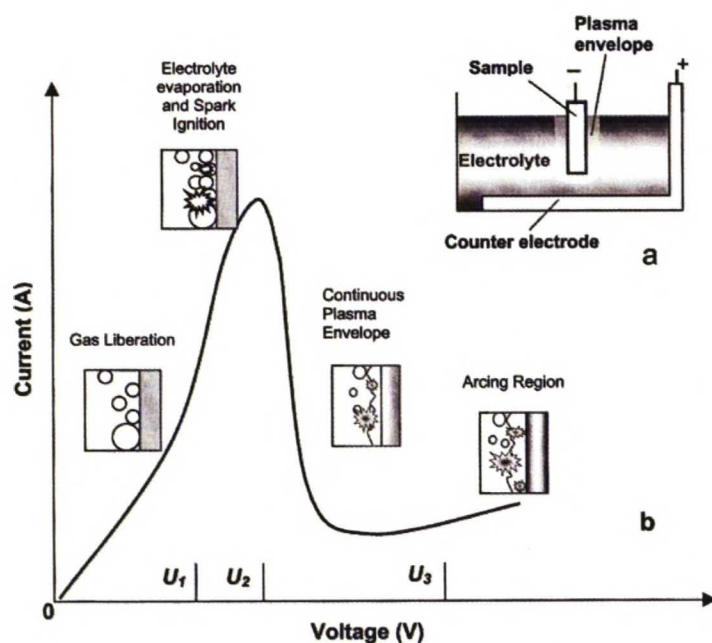
2.1.1 PET-menetelmän fysikaalinen ja kemiallinen tausta

PET-menetelmän toimintaa voidaan hahmottaa miettimällä tavallisen sähkökemiallisen kennon toimintaperiaatetta - pääasiallisena erona on se, että PET-menetelmässä käytetään huomattavasti suurempaa tehoa, koska käytetty elektrolyytti ei johda hyvin sähköä. Sähkökemialliset reaktiot tapahtuvat kiinteällä pinnalla eli elektrodilla. Sähkökemiallisessa kennossa on kaksi elektrodia, elektrodeja yhdistävä sähköinen johde sekä liuos (elektrolyytti) tai muu faasi, joka sallii ionien aineensiirron. Ulkoisen säh-

kövirran avulla saadaan aikaan hapetus-pelkistysreaktio elektrolyytissä. Positiivista elektroodia kutsutaan anodiksi ja negatiivista elektroodia katodiksi. PET-menetelmässä elektroodina olevaan metallikappaleeseen voidaan kytkeä joko positiivinen tai negatiivinen jännite. Oleellista on, että metallikappaleeseen kytketty jännite on vastakaismerkkinen verrattuna elektrolyyttialtaan kautta elektrolyyttiin kohdistettavaan jännitteeseen [10]. Jos metallikappaleeseen on kytketty positiivinen jännite, se on positiivinen anodi, ja elektrolyyttiallas on negatiivinen katodi. Jos metallikappaleeseen kohdistetaan negatiivinen jännite, se on katodi, ja elektrolyyttiallas on silloin anodi. [13]

Anodisella pinnalla tapahtuu kaasumaisen hapen vapautumista ja/tai metallin hapetumista. Elektrolyytin kemiallisesta aktiivisuudesta ja käytettävästä metallikappaleesta riippuen hapettumisprosessi johtaa pinnan liukenemiseen tai oksidikerroksen muodostumiseen. Katodisella pinnalla tapahtuu kaasumaisen vedyn vapautumista ja/tai kationin pelkistymistä, tai jopa saostumista. [2]

PET-menetelmässä, ja yleisesti myös muissa PE-menetelmissä, kriittisen jännitteen on ylityttävä riittävästi, jotta prosessissa syntyisi sähköpurkauksia elektrolyytin ja käsiteltävän kappaleen rajapinnalla (kuva 2) [5, 11].



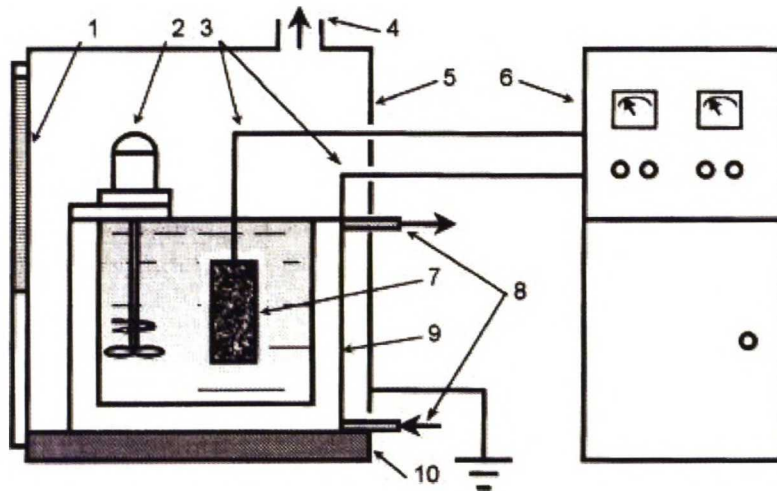
Kuva 2: Jännite-virta- riippuvuus PET-prosessissa metallikappale-elektrolyytti rajapinnalla [5].

Kuvassa 2 on esitetty virran ja jännitteen riippuvuutta kuvaava käyrä elektrolyytissä sähköpurkauksessa. Kuvassa 2a on yksinkertaisesti esitetty PET-menetelmän toimintaperiaate. Tässä kuvassa käsiteltävä kappale (*sample*) on merkitty katodiksi ja elektrolyyttiallas (tässä: *counter electrode*) on anodina. Anodi ja katodi voisivat olla myös toisinpäin, koska jännite-virta -riippuvuus näytteen pinnan lähellä on samanlainen riippumatta siitä, tapahtuuko prosessiin liittyvä kaasunkehitys anodisella vai katodisella pinnalla. Tärkeintä on, että kriittinen jännite ylitetään, jolloin elektrodina olevan metallikappaleen ja elektrolyytin (*electrolyte*) rajapinnan välillä tapahtuu kaasunkehitystä, ja metallikappaleen ympärille muodostuu höyryvaippa (*plasma envelope*). Kaasunkehitys tapahtuu PET-menetelmässä aina metallikappaleen ympärille, koska se on työelektrodi ja vastaelektrodina toimiva elektrolyyttiallas on huomattavasti suurempi kuin työelektrodi. Ulkoinen jännitelähde on kytketty elektrolyytissä olevaan kappaleeseen ja elektrolyyttialtaaseen. Systeemissä alkaa kulkea virtaa käsiteltävän kappaleen ja elektrolyyttialtaan välillä elektrolyytin välittämänä, kun jännitettä kasvatetaan. [5, 11]

Kuvasta 2b nähdään, että alhaisilla jännitteen arvoilla ($0 - U_1$) virta-jännite- käyrä noudattaa Ohmin lakia, jossa virran kasvu on suoraan verrannollinen jännitteen kasvuun. Systeemin anodi- ja katodiprosessien kinetiikka noudattaa Faradayn lakia, ja kyseisellä alueella alkaa vapautua kaasua (O_2 tai H_2) tässä tapauksessa katodina olevan näytteen pinnalta. Jännitteen kasvu alueella $U_1 - U_2$ johtaa voimakkaaseen virran kasvuun, jolloin elektrolyytti alkaa haihtua, kappaleen pinnassa tapahtuu sähköisiä kipinäpurkauksia ja kappaleen pintaan alkaa muodostua epästabiili höyryvaippa. Kohta U_2 on kriittinen jännite, jossa virta saavuttaa maksimiarvonsa. Välittömästi kohdan U_2 jälkeen virran suuruus laskee voimakkaasti ja höyryvaippa stabiloituu. Välillä $U_2 - U_3$ se muuttuu yhtenäiseksi ja kasvaa muutaman millimetrin paksuiseksi. Kipinöintiä tapahtuu myös välillä $U_2 - U_3$. Jännitteen U_3 yläpuolella virta alkaa taas kasvaa hieman ja höyryvaipan sisällä tapahtuu lisää sähköisiä kipinäpurkauksia. PET-menetelmässä kappaleiden käsittely tapahtuu jännitealueella $U_2 - U_3$, jossa pinta tasoittuu pääasiassa höyryn sisäisten sähköpurkausten avulla. Myös elektrolyytissä olevat kationit tasoittavat kappaleen pintaa, mutta niiden pintaa tasoittava vaikutus ei ole niin suuri kuin höyryn sisäisillä sähköpurkauksilla. [1, 2, 5, 11, 14]

2.1.2 PET-laitteisto, yleinen kuvaus

PE-menetelmien laitteistot koostuvat tyypillisesti elektrolyysiyksiköstä (*electrolyser*) ja suuritehoisesta jännitelähteestä (*high power electrical source*). Kuvassa 3 on esitetty tyypillinen PE-menetelmän laitteisto [2]. Laitteiston kokoonpano voi hieman vaihdella sen mukaan, käytetäänkö laitteistoa metallikappaleiden pinnoittamiseen vai muuhun käsittelyyn, mutta kaikki PE-laitteet sisältävät periaatteessa kuvassa 3 esitetyt osat. Laitteiston käyttötarkoitus ja käsiteltävä metalli vaikuttavat käytettävän elektrolyytin koostumukseen. Elektrolyytti voi olla esimerkiksi natriumaluminaatin, -bikarbonaatin, -silikaatin, rikkihapon tai sinkkisulfaatin vesiliuos. Elektrolyysiyksikkö on yleensä ruostumattomasta teräksestä valmistettu vesijäähdytteinen allas, joka toimii myös vastaelektrodina. Elektrolyysiyksikössä on osat elektrolyytin sekoitusta ja kierrätystä varten sekä kaasunpoistojärjestelmä. Elektrolyysiyksikön ympärillä on eristävä kotelo, jossa on maadoitettu teräskuori. Elektrolyysiyksikön eristäminen ja kotelointi lisää laitteiston käyttöturvallisuutta. Jännitelähteinä voidaan käyttää sekä tasa- että vaihtojännitelähteitä. [1, 2]

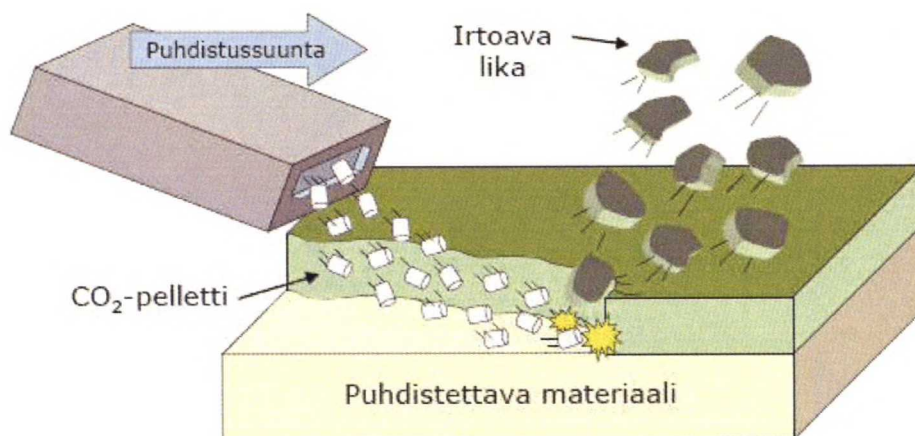


Kuva 3: Tyypillinen PE-menetelmän laitteisto: 1) ikkuna, 2) sekoitin, 3) kytkentäjohtimet, 4) kaasunpoisto/tuuletusjärjestelmä, 5) maadoitettu kotelo, 6) jännitelähde, 7) työkappale, 8) jäähdytysjärjestelmä, 9) allas elektrolyyttikylpyä varten, 10) eristelevy. [2]

2.2 Yleistä hiilihappojääpuhalluksesta

2.2.1 Hiilihappojääpuhalluksen toimintaperiaate

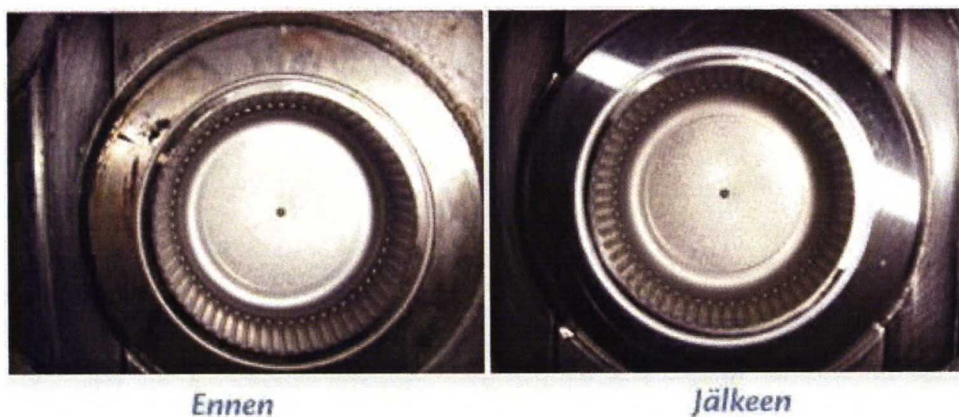
Hiilihappojääpuhallus (*dry ice blasting, CO₂ pellet cleaning*) on hiekkapuhallusta muistuttava puhdistusmenetelmä. Erona on, että hiekan sijasta puhdistus tehdään hiilidioksidijäällä. Hiilidioksidilla ei ole normaali-ilmanpaineessa nestemäistä olomuotoa, vaan lämpötilassa -78,5 °C hiilidioksidikaasu härmistyy kiinteäksi hiilidioksidijääksi [15]. Hiilidioksidijäästä käytetään myös nimityksiä hiilihappo- ja kuivajää. Hiilihappopuhallukseen käytetään kuivajäästä puristettuja pellettejä, jotka kiihdytetään lähes äänennopeuteen puhalluslaitteessa ja puhalletaan paineistetun ilmavirran avulla kohti puhdistettavaa pintaa. Hiilihappojääpelletit kylmentävät välittömästi puhdistettavan pinnan, jolloin pinnalla oleva lika haurastuu ja menettää elastisuutensa. Pellettien osuessa materiaalin pintaan siinä oleva hauras likakerros irtoaa ja kulkeutuu pois ilmavirran mukana. Suuren puhallusnopeuden vuoksi hiilihappojääpelleteillä on riittävästi kineettistä energiaa, jotta ne muuttuvat takaisin hiilidioksidikaasuksi pellettien iskeytyessä materiaalin pintaan. Koska pelletit hajoavat käsittelyssä takaisin kaasuksi, menetelmässä ei synny jätettä, jonka puhdistus vaatisi erillisen käsittelyn. Kuvassa 4 on esitetty hiilihappojääpuhalluksen toimintaperiaate. [16-19]



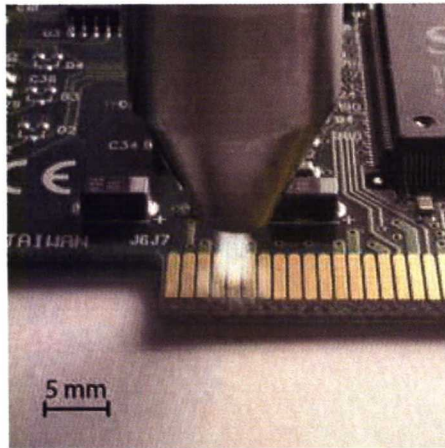
Kuva 4: Hiilihappojääpuhalluksen toimintaperiaate [16, 17].

2.2.2 Hiilihappojääpuhalluksen käyttö

Hiilihappojääpuhallus on tehokas ja ympäristöystävällinen puhdistusmenetelmä, koska siinä ei käytetä liuotuskemikaaleja ja hiilidioksidi on myrkytöntä. Lisäksi hiilihappojää on pehmeää, kovuudeltaan kipsin luokkaa, joten se soveltuu myös sellaisille pinnoille, joille tavallinen hiekkapuhallus on liian kuluttava käsittely. Hiilihappojääpuhallusta on käytetty teollisuudessa 1980-luvulta lähtien esimerkiksi sellaisten muottien (kuva 5) ja suuttimien puhdistamiseen, joiden puhdistaminen muilla keinoilla on vaikeaa. Menetelmällä voidaan poistaa öljyä, rasvoja ja esimerkiksi tiivisteaineita muoveista, kumiosista ja metallipinnoilta. Hiilihappojääpuhallusta voidaan käyttää myös maalikerrosten irrottamiseen ja pintojen esikäsittelyyn ennen pinnoitusta. Koska hiilihappojääpuhallus on kuiva prosessi, sillä voidaan puhdistaa myös elektroniikkaa sisältäviä osia (kuva 6). Menetelmä ei myöskään aiheuta korroosiota puhdistettavaan pintaan. Pehmeiden ja heikosti kiinni olevien lika- ja pinnoitekerrosten poistamisessa hiilihappojääpuhallus on nopea ja halpa menetelmä, koska kappaleita ei tarvitse erikseen kuivata käsittelyn jälkeen, kuten käytettäessä esimerkiksi kemiallisia esikäsittelymenetelmiä. Hiekkapuhallus sopii hiilihappojääpuhallusta paremmin kovien lika- ja pinnoitekerrosten poistamiseen. [19-22]



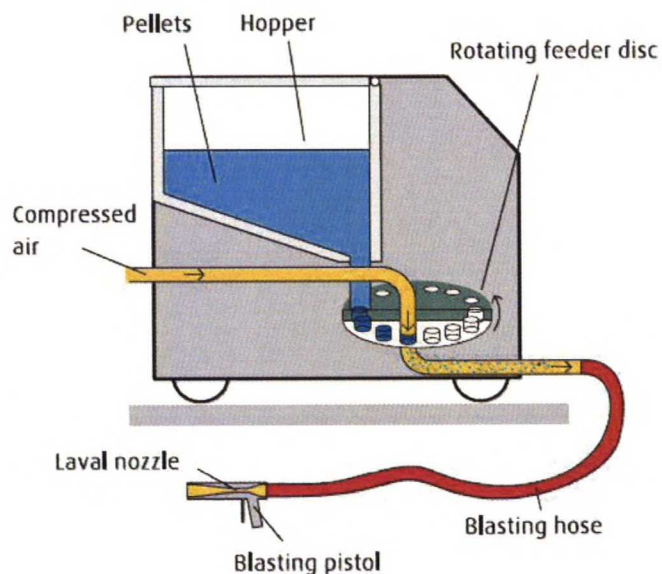
Kuva 5: Vasemmalla puhdistamaton muoviteollisuuden muotti ja oikealla sama muotti CO₂-puhdistuksen jälkeen [23].



Kuva 6: CO₂-puhdistuksen käyttäminen elektroniikan puhdistamiseen [24].

2.2.3 Esimerkki hiilihappojääpuhalluslaitteistosta

Kuvassa 7 on esimerkkinä CRYOMAX® hiilihappojääpuhalluslaitteisto [25]. Laitteisto on siirrettävissä, joten se helpottaa hiilihappojääpuhalluksen suorittamista. Laitteisto sisältää suppilon (*hopper*), joka täytetään CO₂-pelleteillä (*pellets*). Suppilosta pelletit menevät pyörivälle syöttölevylle (*rotating feeder disc*), jonne syötetään myös paineilmaa (*compressed air*). Paineilma kuljettaa pelletit puhallusletkun (*blasting hose*) kautta puhalluspistooliin (*blasting pistol*), jonka suuttimen kautta (*laval nozzle*) pelletit puhalletaan puhdistettavaan kohteeseen. [25]



Kuva 7: CRYOMAX® hiilihappojääpuhalluslaitteisto [25].

2.3 Kemiaalliset esikäsittelymenetelmät

Rasvanpoisto ja peittäus ovat yleisimmin käytettyjä kemiallisia esikäsittelymenetelmiä, joiden avulla voidaan poistaa orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia metallin pinnalta. Orgaanisia epäpuhtauksia ovat erilaiset rasvat ja öljyt. Epäorgaanisia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi oksidit, metallipöly ja ruoste. Kemiallisten esikäsittelymenetelmien huonona puolena on, että menetelmissä käytetään useita eri kemikalleja, jotka voivat olla ympäristölle ja terveydelle haitallisia. Lisäksi kemiallisissa esikäsittelymenetelmissä on yleensä useita huuhteluvaiheita, jotka kuluttavat paljon vettä. Sen vuoksi huuhteluvesien käsittelyn ja kierrätyksen pitää olla tehokasta. Kappaleessa 2.3.1 käsitellään rasvanpoistoa ja kappaleessa 2.3.2 peittäusta.

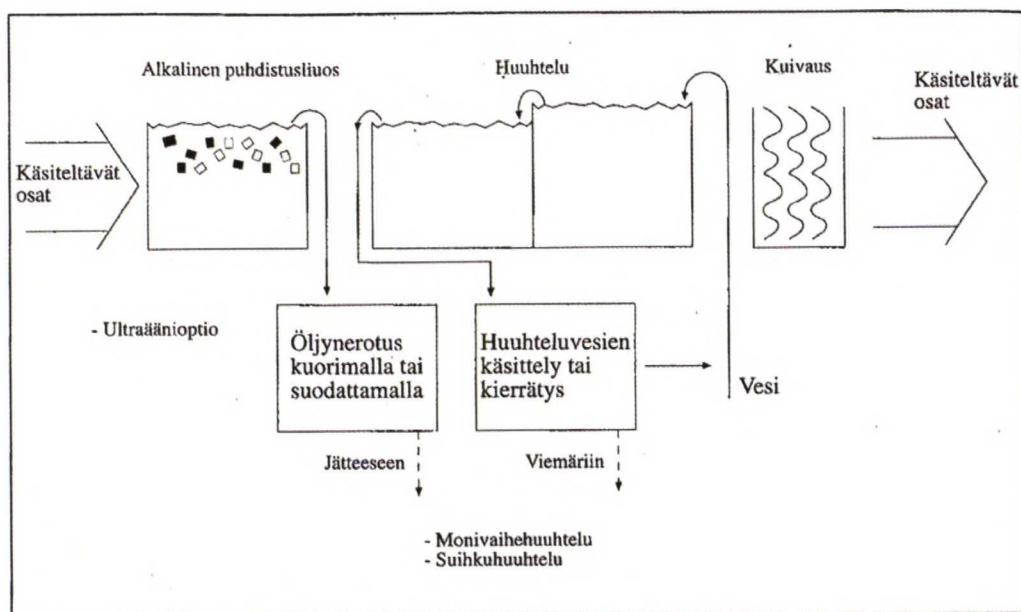
2.3.1 Rasvanpoisto

Orgaanisen lian poistamisesta käytetään yleisesti nimitystä rasvanpoisto, koska orgaaninen lika on pääasiassa erilaisia rasvoja ja öljyjä. Käytettyjä menetelmiä ovat alkali-, emulsio- ja liuotinpesu sekä vesipohjainen rasvanpoisto. Myös suuri osa metallipinnalla olevasta epäorgaanisesta liasta poistuu rasvanpoiston yhteydessä. Aikaisemmin rasvanpoistoon käytettiin hyvin paljon kloorattuja liuottimia, mutta nykyään kloorattujen yhdisteiden käyttö liuottimissa on kielletty tai ainakin rajoitettu ympäristö- ja turvallisuusvaatimusten takia. Tämän vuoksi vesipohjaisten rasvanpoistomenetelmien käyttö on lisääntynyt. [26-28]

Vesipohjaiseen rasvanpoistoon käytetään emäksisiä liuoksia, joiden avulla voidaan poistaa rasvaa, öljyä ja muuta likaa. Vesipohjaisen rasvanpoiston etu on ympäristöystävällisyys, mutta ongelmana on, että se vaatii tarkan jälkihuhtelun ja kuivauksen. Myös huuhteluvesien ja käytettyjen puhdistuskylpyjen käsittely vaatii huolellisuutta. [26-28]

Emäksiset puhdistusaineet sisältävät alkalisuoloja, tensidejä, kompleksinmuodostajia, korroosioinhibiittejä ja muita lisäaineita. Alkalinen pesu irrottaa öljyä, rasvaa ja muita orgaanisia aineita sekä epäorgaanisia suoloja. Alkalisten pesuaineiden pH on

välillä 10,5 – 13,5 [27]. Alkalisten pesuaineiden käyttö perustuu tensidimolekyylien eli pinta-aktiivisten aineiden tunkeutumiseen metallipinnan ja epäpuhtauden väliin. Tällöin pinnalla olleet öljyt ja rasvat emulgoituvat liuokseen tensidien ja saippuoitumisen vaikutuksesta. Korkea lämpötila ja mekaaninen sekoitus nopeuttavat tensidimolekyylien tunkeutumista, joten alkalisten puhdistusliuosten lämpötila on noin 60-90 °C [27]. Alkalinen pesu voidaan tehdä joko upotusmenetelmällä altaissa tai suihkuttamalla. Käsittelyajat ovat upotusaltaissa 5-30 min ja suihkupesukoneissa 1-10 min [27]. Huuhtelu on tehtävä huolellisesti alkalisen pesun jälkeen, koska alkalisuolat voivat olla vaikeasti huuhdeltavia, ja pinnalle jäädessä ne vaikeuttavat pinnoituksen onnistumista. Kuvassa 8 on esitetty periaatekuva alkalisesta rasvanpoistolinjasta [27].



Kuva 8: Periaatekuva alkalisesta rasvanpoistolinjasta [27].

Emulsiopuhdistus voidaan tehdä orgaanisilla liuottimilla tehdyn rasvanpoiston jälkeen, kun vaaditaan hyvää lopputulosta hyvin likaisille kappaleille. Emulsiopuhdistuksessa käytetään vettä, orgaanista liuotinta ja synteettisiä emulgointiaineita. Orgaanisia palavia liuottimia ovat esimerkiksi alkoholit, liuotinbensiini ja tärpätti. Klooratut hiilivedyt ovat palamattomia liuottimia, joilla on hyvä puhdistusteho. Nykyään kloorattujen hiilivetyjen käyttö on kemikaalista riippuen kokonaan kielletty tai ainakin rajoitettu, koska kyseiset liuottimet ovat vaarallisia terveydelle, pohjavesille

ja vesieliöille. Emulsiopuhdistuksen käyttö on vähentynyt, koska liuotinpesun käyttö esikäsittelemenetelmänä on vähentynyt. Lisäksi emulsiopuhdistusaineet sisältävät tulenarkoja liuottimia, joten alkalisten pesuaineiden käyttö on turvallisempaa. [26, 27]

2.3.2 Peittaus

Peittaus tarkoittaa rasvanpoiston jälkeen pinnalle jäävien oksidien ja metallisten epäpuhtauksien kemiallista poistoa happokäsittelyllä. Peittauksesta voidaan käyttää myös termiä dekapointi, joka tarkoittaa kevyttä peittausta eli ohuiden kerrosten poistoa prosessivaiheiden välillä, sekä pinnan pH:n säätöä ja aktivointia ennen pinnoitusta. Tällöin varsinaisella peittauksella tarkoitetaan paksujen epäorgaanisten kerrosten poistoa metallin pinnalta. Peittaukseen käytetään epäorgaanisia mineraalihappoja, joista tyypillisimmät ovat suola-, rikki-, fosfori- ja typpihappo sekä niiden seokset. Laimennettuihin peittauhappoliuoksiin lisätään inhibiittejä pohjamateriaalin pistesyöpmisen estämiseksi ja pintajännitystä alentavia kostutusaineita paremman tunkeutuvuuden varmistamiseksi. [26-28]

Peittauhapon valinta riippuu poistettavan epäpuhtauden luonteesta, käsiteltävien kappaleiden määrästä, luonteesta ja pohjamateriaalista, peittauksen jälkeisestä käsittelystä, käytettävissä olevista tiloista ja laitteista sekä syntyvien jätevesien käsittelystä. Raudan ja teräksen peittaukseen käytetään yleensä suola- tai rikkihappoliuoksia. Tyypillinen suolahappoliuos sisältää 1-15 til-% suolahappoa ja rikkihappoliuokset sisältävät 5-25 til-% rikkihappoa. Peittaus suoritetaan yleensä huoneenlämpötilassa ja käsittelyaika on tyypillisesti alle 10 min. Raudan pinnalta peittauksessa poistetaan valssihilsettä tai ruostetta, mutta ruostumattomien terästen peittauksessa poistetaan sellaisia epäpuhtauksia, jotka estävät pinnan passivoitumisen. Kuparin ja kupariseosten peittaamiseen käytetään yleensä 10-20 til-% rikkihappoa. [26, 27]

3 Esikäsitteltävät materiaalit

Tässä diplomityössä käytettävät materiaalit ovat ferriittinen ruostumaton teräs EN 1.4016 (AISI 430), austeniittinen ruostumaton teräs EN 1.4301 (AISI 304) sekä fosforilla deoksidoitu kupari CW024A (Cu-DHP) ja hapeton kupari CW008A (Cu-OF).

3.1 Ruostumattomat teräkset

Ruostumattomia teräksiä ovat seosteräkset, jotka sisältävät vähintään 10,5 p-% kromia. Muita tyypillisiä seosaineita ovat nikkeli ja molybdeeni. Kyseisten terästen korroosiokestävyys perustuu teräskappaleiden pintaan muodostuvaan muutaman nanometrin paksuiseen tiiviiseen kromioksidikalvoon, joka uusiutuu helposti hapettavissa olosuhteissa. Yleisimmin käytetyt ruostumattomat teräkset sisältävät noin 18 p-% kromia, jolloin terästen korroosionkestävyys on hyvä myös vaativissa olosuhteissa. Ruostumattomat teräkset ryhmitellään mikrorakenteen perusteella austeniittisiin, ferriittisiin, martensiittisiin ja austeniittis-ferriittisiin (duplex) teräksiin. Austeniittiset ovat käytetyin ruostumattomien terästen ryhmä. Taulukossa 1 on esitetty ruostumattomien terästen pääryhmien tyypilliset koostumusalueet. [29, 30]

Taulukko 1: Ruostumattomien terästen tyypilliset koostumusalueet pääryhmittäin [29, 31].

Terästyyppi	p-% C	p-% Cr	p-% Ni	p-% Mo
Austeniittinen	0,02...0,15	16...20	5...24	0...6
Ferriittinen	0,02...0,10	11...20	-	0...3
Martensiittinen	0,05...1,0	11...18	0...4	0...1
Duplex	< 0,03	20...29	2...7	0...4

Tavallisiin hiiliteräksiin verrattuna ruostumattomat teräkset johtavat huonosti sähköä, eli niillä on suuri ominaisvastus. Austeniittisten ja duplex-terästen ominaisvastus on suurempi kuin ferriittisillä ja martensiittisillä teräksillä. Seosaineet määräävät ruostumattoman teräksen mikrorakenteen. Seosaineet voivat olla joko austeniitin stabiilisuusaluetta laajentavia tai pienentäviä. Kromiseostus pienentää austeniittialuetta, mutta esim. hiili, nikkeli ja mangaani laajentavat austeniittialuetta. Austeniitin kide-

rakenne on pintakeskeinen kuutiollinen (pkk) ja ferriitinen kiderakenne on tilakeskeinen kuutiollinen (tkk). [32]

Austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä on vähintään 6 p-% nikkeliä, jolloin teräksen mikrorakenne on kokonaan austeniittinen. Nikkeliseostus parantaa myös teräksen sitkeyttä ja muovattavuutta. Austeniittiset teräkset eivät ole magneettisia, niillä on hyvä korroosionkestävyys ja niiden hitsattavuus on hyvä. Myös laaja käyttölämpötila-alue on austeniittisten terästen hyvä puoli. Esimerkiksi iskusitkeys ja murtovenymä säilyvät hyvinä matalissa lämpötiloissa. Austeniittisten terästen huonona puolena on, että pintaa suojaava kromioksidikalvo voi liueta pelkistävässä olosuhteissa tai kloridipitoisessa väliaineessa. Molybdeeniseostuksella voidaan parantaa austeniittisten terästen haponkestävyyttä. Runsashiilisillä austeniittisillä teräksillä esiintyy herkistymistä käyttölämpötila-alueella 450-800 °C, jossa austeniittikiteiden rajoille muodostuu kromikarbideja, jolloin raerajojen läheisyyteen muodostuu kromista köyhtyneitä alueita. Kyseisten alueiden korroosionkestävyys alenee ja raerajakorroosion mahdollisuus kasvaa. [29-32]

Ferriittiset ruostumattomat teräkset muistuttavat fysikaalisilta ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan tavanomaisia hiiliteräksiä. Ferriittisten terästen kromipitoisuus vaihtelee välillä 12-17 p-%. Muita tyypillisiä seosaineita ovat pii ja molybdeeni, koska ne stabiloivat ferriittistä aluetta. Ferriittisillä teräksillä on hyvä korroosionkestävyys, erityisesti jännityskorroosiota vastaan. Runsaasti kromia sisältävät ferriittiset teräkset ovat alttiita haurastumiselle lämpötiloissa 400-500 °C, 650-800 °C ja 950 °C:n yläpuolella. Ferriittisten ruostumattomien terästen haurastumisilmiöt ovat lohkohauraus, 475 °C -hauraus, sigmahauraus ja rakeenkasvuhauraus. Lohkohauraus johtuu siitä, että ferriittisen ruostumattoman teräksen iskusitkeys huononee, kun kromipitoisuus ylittää 13 p-%:a, jos teräksen hiili- ja typpipitoisuutta ei rajoiteta. Jos teräs sisältää yli 20 p-% kromia, teräksen transitilämpötila kohoaa huoneenlämpötilan yläpuolelle, jolloin teräs ei kestä enenkään lovetuna iskuja huoneenlämpötilassa. Runsaskromisilla teräksillä 475 °C -haurautta esiintyy lämpötila-alueella 400-500 °C. Tällöin teräksen kovuus ja mekaaniset ominaisuudet muuttuvat hehkutuksessa. Kyseisen haurauden syy on erkautuskarkeneminen, jolloin teräksestä erkautuu kromivaltaista jähmeää liuosta. Kun hehkutusta jatketaan lämpötilaan 600 °C, alemmissa lämpötiloissa ke-

hittynyt hauraus poistuu. Sigmahauraus tarkoittaa hauraan raudan ja kromin välisen yhdisteen muodostumista rakenteeseen lämpötila-alueella 650-800 °C. Sigmahauraus poistuu, kun terästä hehkutetaan yli 820 °C lämpötilassa. Rakeenkasvuhaurautta esiintyy, kun ferriittisiä ruostumattomia teräksiä hehkutetaan 950 °C:n lämpötilassa. Haurastumisilmiöiden välttämiseksi runsaasti kromia sisältäviä ferriittisiä teräksiä ei suositella käytettäväksi lämpötilavälillä 400-800 °C. Myös matalissa lämpötiloissa ferriittisillä teräksillä esiintyy haurasmurtumataipumusta, koska teräksen iskusitkeys huononee mentäessä huoneenlämpötilan alapuolelle. Ferriittisten terästen hitsattavuus ja sitkeys paranevat, kun teräksessä on vain vähän hiiltä ja typpeä. [29-32]

Martensiittiset ruostumattomat teräkset ovat karkaistavia ja lujia teräksiä, joita käytetään esimerkiksi työvälineissä ja turpiinien siivissä. Martensiittiset ruostumattomat teräkset karkaistaan hehkuttamalla austeniittialueella ja sammuttamalla öljyyn tai veteen. Karkaisussa saavutettava kovuus riippuu martensiitin hiilipitoisuudesta. Suuri hiilipitoisuus kuitenkin sitoo runsaasti kromia ja alentaa korroosionkestävyyttä. Jotta martensiittisten terästen korroosionkestävyys olisi riittävä, teräksessä pitää olla kromia vähintään 12 p-%:a. [29, 32]

Austeniittis-ferriittiset eli duplex-teräkset valmistetaan sopivalla kromin ja nikkelin seostuksella, jolloin mikrorakenne koostuu kahdesta eri kiderakenteesta. Duplex-teräkset ovat lujia, niillä on hyvä sitkeys ja erittäin hyvä korroosionkestävyys, erityisesti jännityskorroosiota ja korroosioväsymistä vastaan. Duplex-teräkset ovat helposti hitsattavia, mutta niiden muovattavuus on vain kohtuullinen. Tavallisimpia käyttökohteita ovat pumppujen pesämateriaalit ja prosessiteollisuuden säiliöt. [30, 31]

Ruostumattomien terästen koostumusta, ominaisuuksia ja pinnan toimitustiloja määritteleviä kansainvälisiä standardeja ovat esim. EN- ja ASTM (*American Society for Testing and Materials*) -standardit. Lisäksi terästehtaat käyttävät teräslaaduista omia tuotenimiä, jotka perustuvat kansainvälisiin standardeihin. Eri toimitustilojen ulkonäkö ja ominaisuudet voivat vaihdella valmistajan mukaan. Yleisimmin käytetty pinnan toimitustila on kylmävalssattu 2B eli sileä pinta [30]. Kappaleissa 3.1.1 ja 3.1.2 on esitelty yksityiskohtaisesti työssä käytettävät teräkset ja niiden toimitustilat.

3.1.1 Austeniittinen EN 1.4301 (AISI 304)

EN 1.4301 on eräs eniten käytetyistä austeniittisista ruostumattomista teräksistä. ASTM-standardin mukainen tunnus teräkselle on AISI 304 ja Outokummun käyttämä tuotenimi on 4301. Teräksen toimitustila on DB (käytetään myös merkintää 2J), mikä tarkoittaa harjattua pintaa. DB-pinnan valmistusprosessiin kuuluu kylmävalssa-
us, hehkutus, peittaus ja lopuksi harjaus. EN 1.4301 teräs sisältää hiiltä $\leq 0,07$ p-%, piitä $\leq 1,00$ p-%, mangaania $\leq 2,00$ p-%, fosforia enintään 0,045 p-%, rikkiä $\leq 0,015$ p-%, typpeä $\leq 0,11$ p-%, kromia 17,5-19,5 p-% ja nikkeliä 8,0-10,5 p-% [33]. Ominaisvastus kyseisellä teräksellä on $0,73 \mu\Omega\text{m}$. EN 1.4301 teräksen korroosionkestävyys ilmastollista ja yleistä korroosiota vastaan on hyvä. Kloridipitoisiin ympäristöihin EN 1.4301 ei ole paras vaihtoehto, koska kloridit aiheuttavat piste- ja rakokorroosiota teräksen pintaan. Piste- ja rakokorroosiota voidaan välttää valitsemalla molybdeeniseostettuja teräksiä kyseisiin olosuhteisiin. Kyseistä terästä voidaan käyttää laajalla lämpötila-alueella, koska iskutikeus ja lujuus säilyvät hyvinä matalissa ($< 0^\circ\text{C}$) lämpötiloissa, mutta lujuusominaisuudet alkavat huonontua noin 500°C yläpuolella. Myös teräksen hitsattavuus ja muovattavuus ovat hyviä, joten se soveltuu lukuisiin käyttökohteisiin, esimerkiksi koneenrakennukseen, rakennusteollisuuteen, juoma- ja elintarviketeollisuuden tarpeisiin sekä syvävedettyihin tuotteisiin. [29, 30, 34]

3.1.2 Ferriittinen EN 1.4016 (AISI 430)

EN 1.4016 on eniten käytetty ferriittinen ruostumaton teräs. ASTM-standardin mukainen tunnus kyseiselle teräkselle on AISI 430 ja Outokummun käyttämä tuotenimi on 4016. Teräksen toimitustila on DB (käytetään myös merkintää 2J), joka tarkoittaa harjattua pintaa. DB-pinnan valmistusprosessiin kuuluu kylmävalssa-
us, hehkutus, peittaus ja lopuksi harjaus. EN 1.4016 teräs sisältää hiiltä enintään 0,08 p-%, piitä enintään 1,00 p-%, mangaania enintään 1,00 p-%, fosforia enintään 0,040 p-%, rikkiä $\leq 0,015$ p-% ja kromia 16,0-18,0 p-% [33]. Kyseisen teräksen ominaisvastus on $0,60 \mu\Omega\text{m}$. Teräksen korroosionkestävyys, erityisesti jännityskorroosiota vastaan, on hyvä lievästi syövyttävissä olosuhteissa ja sen tyypillisiä käyttökohteita ovat kodin-

koneiden sisäosat, pesualtaat sekä rakennusten sisäverhousrakenteet (*indoor cladding*). EN 1.4016 teräksen sitkeys ei ole yhtä hyvä kuin austeniittisten terästen, mutta se ei muokkauslujitu, joten se sopii hyvin muokkausta vaativiin sovelluksiin. Huoneenlämpötilan alapuolella teräksen sitkeys alkaa huonontua, mutta teräs soveltuu käytettäväksi korkeissa lämpötiloissa. Vasta noin 800 °C:ssa teräksen pintaan muodostuu hilseilevä hapettumakerros. Tälle teräkselle suositeltu enimmäiskäyttölämpötila kuivassa ilmassa ja jatkuvassa käytössä on 800 °C, koska seosaineena oleva pii parantaa lämmönkestoa. Kyseisellä teräksellä ei esiinny ferriittisille teräksille tyypillisiä haurausilmiöitä lämpötila-alueella 400-800 °C, koska valmistustekniikan kehittymisen, ja sitä kautta teräksen hiilipitoisuuden pienentymisen, myötä ferriittisen ruostumattoman teräksen haurausilmiöistä on päästy eroon. [29, 30, 35]

3.2 Kuparit

Kupari on käytetyin värimetalli. Kuparin käyttö perustuu sen erinomaiseen sähkön- ja lämmönjohtavuuteen sekä korroosionkestävyyteen. Kuparin syöpmisen edellytyksenä on, että hapettavaa ainesta on saatavilla. Esimerkiksi veteen liennut happi voi syövyttää kuparia. Raakakuparia lukuun ottamatta kaupalliset kuparit ovat eri tavoin puhdistettuja. ISO (*International Organization for Standardization*) -standardin mukaisesti puhdistetulta kuparilta vaaditaan vähintään 99,85 p-%:n kuparipitoisuus. Yleisimmät kaupalliset puhdistetut kuparilajit ovat happikupari (esim. Cu-ETP, Electrically refined tough-pitch copper), fosforipitoiset kuparit (esim. Cu-DHP, Phosphorus-deoxidized copper - High residual phosphorus), hapettomat kuparit (esim. Cu-OF, Oxygen-free electrically refined copper) ja hopeakuparit (esim. Cu-Ag, Tough-pitch copper-silver). Raakakupari sisältää epäpuhtauksia, jotka heikentävät mm. kuparin sähkönjohtavuutta. Sen vuoksi raakakupari on puhdistettava sularaffinoinnilla tai elektrolyyttisellä raffinoinnilla. [31, 36]

Sähkönjohtotarkoituksiin käytettävälle kuparille on asetettu sähkönjohtovaatimus vähintään 58 MS/m (20 °C), joka on vahvistettu 100 prosentiksi IACS-järjestelmässä (*International Annealed Copper Standard*, volume conductivity). Kaikista metalleista kuparin sähkönjohtavuus on toiseksi paras hopean jälkeen. Yli puolet tuotetusta

kuparista käytetäänkin sähköteollisuuden tarpeisiin. Myös kuparin lämmönjohtavuus on hyvä, joten kuparia käytetään erilaisissa lämmönsiirtolaitteissa. Kuparin sähköjohtavuus on lämpötilasta riippuvainen ja lämpötilan noustessa johtavuus pienenee noin 0,4 % /°C. [31, 36]

Kupari on jalo metalli, joten se ei juuri liukene happamiinkaan vesiliuoksiin. Kuparin korroosionkestävyys on hyvä ja se kestää yleensä hyvin ilmassa, vedessä sekä moinissa hapoissa ja emäksissä. Ulkoilmassa kuparin pintaan muodostuu vähitellen ilmastollisten epäpuhtauksien, kuten rikkiyhdisteiden, vaikutuksesta vihertävä patinakerros, joka suojaa kuparia hapettumasta syvemmältä. Kuparissa tapahtuu havaittavaa korroosiota, kun sitä kostutetaan vesiliuokseen on liennut runsaasti ilmaa tai kun siinä on hapettavaa happoa. Korroosionkestävyytensä ansiosta kuparia ja sen seoksia käytetään laajalti rakennusteollisuudessa. Kuparissa voi kuitenkin esiintyä yleistä korroosiota, galvaanista korroosiota ja eroosiokorroosiota. Yleisessä korroosiossa korroosionopeus on pieni makeassa ja suolaisessa vedessä, mutta esim. happamissa vesiliuoksissa korroosionopeus voi nousta merkitykselliseksi. Galvaaninen korroosio johtuu kosketuksissa olevien materiaalien jalousaste-eroista. Kupari on esimerkiksi alumiinia, sinkkiä ja rautaa jalompaa, joten alumiini, sinkki ja rauta alkaisivat syöpyä kuparin sijasta. Eroosiokorroosio syntyy, kun virtaava neste samanaikaisesti kuluttaa ja syövyttää metallipintaa. Nesteen sisältämät kaasukuplat ja kiinteät hiukkaset kiihdyttävät eroosiokorroosiota. Happosateet voivat aiheuttaa pitkän ajan kuluessa eroosiokorroosiota paikoissa, joissa vesi pääsee valumaan kuparipinnoille. [31, 36-38]

Kuparin laajat käyttömahdollisuudet perustuvat myös sen erittäin hyvään muovattavuuteen. Kupari on monomorfinen pkk-hilainen metalli, joten sitä voidaan muovata helposti sekä kylmänä että kuumana. Kuumamuokkauksessa epäpuhtaudet, kuten vismutti ja lyijy, voivat aiheuttaa kuumahaurautta, mutta kylmämuokkauksessa hapettoman kuparin muokkausaste esimerkiksi langanvedossa voi olla yli 99,5 %:a. [31, 36, 37]

Happikuparit sisältävät noin 0,04 p-% happea ja sitä käytetään sähköteollisuudessa esimerkiksi johdinlankoihin ja kiskoihin. Happi parantaa sähkönjohtavuutta välilli-

sesti, koska se sitoo sähkönjohtavuutta alentavia epäpuhtauksia stabiileiksi oksideiksi. Happikuparin sähkönjohtavuus on hyvä, vähintään 100 % IACS. Happipitoisilla kupareilla on taipumusta vetysairauteen. Jos happikuparia hehkutetaan pelkistävässä kaasussa, kupariin diffundoituu vetyä. Yhdessä kuparin hapen kanssa vety muodostaa vesihöyryä, joka kerääntyy raerajoille ja mikrohuokosiin haurastaen metallia, joka pyrkii repeämään taivutettaessa. Tämän vuoksi happikupari ei sovellu esimerkiksi putkien valmistukseen ja hitsaukseen. [31, 36]

Fosforipitoisissa kupareissa happi on poistettu käyttämällä pelkistysaineena fosforia. Koska happi on poistettu, kyseisiä kuparilaatuja voidaan käyttää esimerkiksi putkien valmistukseen. Deoksidoitumisen jälkeen kupariin jää fosforia noin 0,015 - 0,040 p-%:a. Fosfori alentaa kuparin sähkönjohtavuutta, joten fosforilla deoksidoituja kuparilaatuja ei voida käyttää sähkönjohtavuutta edellyttäviin tarkoituksiin. [31, 36]

Hapeton kupari on erittäin puhdasta kuparia, joka ei sisällä happea eikä fosforia. Hapeton kupari raffinoidaan elektrolyttisesti, minkä jälkeen kupari sulatetaan pelkistävän hiilipeitteen alla ja valetaan suojakaasussa, mikä estää hapen tulon metalliin. Hapettoman kuparin sähkönjohtavuus on erinomainen ja se ei ole altis vetyhauraudelle. Myös hapettoman kuparin muovattavuus ja mekaaniset ominaisuudet ovat jonkin verran paremmat kuin muilla kupareilla. Epäpuhtauksien määrä hapettomassa kuparissa on alle 0,01 p-%:a. Elektroniikkateollisuutta varten valmistetaan erittäin puhdasta hapetonta kuparia, joka sisältää vähintään 99,99 % kuparia ja sähkönjohtavuus vähintään 101,0 % IACS. [31, 36]

Hopeakuparit ovat seostettujen kuparien käytetyin tyyppi. Kupareja seostetaan lähinnä lujuusominaisuuksien ja lastuttavuuden parantamiseksi. Pienetkin hopealisäykset kohottavat runsaasti kuparin rekristallisaatiolämpötilaa, mutta niiden vaikutus kuparin sähkönjohtavuuteen on häviävän pieni. Sen takia hopeakupareja käytetään soveluksissa, joissa vaaditaan hyvää sähkönjohtavuutta ja korkeaa rekristallisaatiolämpötilaa, esim. virrankatkaisijoissa, jotka pyrkivät käytössä kuumenemaan ja siten pehmenemään, jos ne valmistettaisiin seostamattomasta kuparista. [31, 36]

Kuparimetallien nimikejärjestelmät on esitetty standardeissa SFS-ISO 1190-1 ja SFS-EN 1412. ISO-standardissa kuparimetallien nimeäminen perustuu materiaalin kemialliseen koostumukseen. Standardissa SFS-EN 1412 kuparimetalleille on esitetty ns. numeerinen nimike, joka muodostuu kuudesta merkistä, jotka ovat isoja kirjaimia ja numeroita. Tässä työssä käytettävät kuparilaadut ovat CW024A (Cu-DHP) ja CW008A (Cu-OF), joita käsitellään tarkemmin kappaleissa 3.2.1 ja 3.2.2.

3.2.1 Fosforilla deoksidoitu kupari CW024A (Cu-DHP)

Kupari CW024A (Cu-DHP) tarkoittaa fosforilla deoksidoitua kuparia, joka valmistetaan muokkaamalla tuotteeksi. Luvata Pori Oy:n käyttämä tuotenimi tälle kuparilaadulle on Cu-DHP. Kyseinen kupariseos sisältää 99,90 p-% kuparia ja sen fosforipitoisuus on 0,015 - 0,040 p-%. CW024A:n toimitustila on puolikova (half hard) eli H065. Kyseisen kuparin sähkönjohtavuus on noin 90 % IACS, joten sitä käytetään muihin kuin sähkönjohtavuutta edellyttäviin tarkoituksiin. Kuparin ominaisvastus on noin 20 nΩm. Hapettomuuden ansiosta CW024A:lla ei esiinny vetyhaurautta, joten sitä voidaan käyttää hitsaukseen sekä pehmeisiin ja koviin juotoksiin. Myös kuparin muovattavuus on hyvä ja sillä on suuri murtovenymä. Kyseistä kuparia käytetään paljon rakennusmateriaalina, esimerkiksi kattoihin. Kupari CW024A:n ilmastollinen korroosionkestävyys on erittäin hyvä ja se on parempi kuin ruostumattomilla teräksillä. [31, 36, 37]

3.2.2 Hapeton kupari CW008A (Cu-OF)

Kupari CW008A (Cu-OF) tarkoittaa hapetonta kuparia, jonka kuparipitoisuus on vähintään 99,95 p-%. Luvatan käyttämä tuotenimi hapettomasta kuparista on OF-OK ja se sisältää happea enintään 5 ppm. CW008A:n käyttökohteita ovat elektroniikka sekä sähkön- ja lämmönjohtimet. Korkean puhtausasteen ansiosta CW008A:n sähkönjohtavuus on noin 101 - 102 % IACS ja lämmönjohtavuus on 390 W/Km. Hapettoman kuparin ominaisvastus on pienempi kuin fosforilla deoksidoitulla kuparilla. Pienen happipitoisuuden ansiosta CW008A:lla ei ole taipumusta vetysairauteen, joten sitä

voidaan käyttää hitsaukseen ja juotoksiin. Lisäksi kyseisen kuparilaadun kuuma-muovattavuus on hyvä ja kylmämuovattavuudeltaan se on kupareista paras. Hapeton kupari on käytännössä immuuni jännityskorroosiota ja selektiivistä korroosiota vastaan, mutta hapettomassa kuparissa voi esiintyä eroosiokorroosiota. [36, 38]

4 Sooli-geeli –pinnoitteet

Sooli-geeli -pinnoitteet ovat sooli-geeli-tekniikalla valmistettuja ohutpinnoitteita, joilla voidaan räätälöidä ja parantaa materiaalien ominaisuuksia. Sooli-geeli -pinnoitteilla voidaan esimerkiksi parantaa materiaalien korroosion- ja kulumiskestävyyttä, tehdä pinnoista huurtumattomia tai likaa ja vettä hylkiviä. Kyseisiä pinnoitteita käytetään paljon optiikassa ja elektroniikassa sekä metallien että orgaanisten materiaalien pinnoitteina. Sooli-geeli -pinnoitteilla voidaan parantaa myös rakennusmateriaalien kuten puu-, betoni- ja laastimateriaalien ominaisuuksia. Jotta sooli-geeli -pinnoite levittyisi ja kiinnittyisi hyvin materiaalin pinnalle, pinnoitettava pinta täytyy esikäsitellä ja puhdistaa huolellisesti ennen pinnoitusta. Muussa tapauksessa pinnoitteeseen voi tulla virheitä, jolloin pinnoite ei suojaa materiaalia toivotulla tavalla. [16, 39, 40]

Kappaleessa 4.1 käsitellään lyhyesti sooli-geeli-menetelmää, kappaleessa 4.1.1 käsitellään sooli-geeli -kalvon valmistamista, kappaleessa 4.2 keskitytään sooli-geeli-pinnoitteiden ominaisuuksiin ja käyttösovelluksiin ja lopuksi kappaleessa 4.3 käsitellään esikäsitelyn vaikutusta materiaalin pinnoitettavuuteen.

4.1 Sooli-geeli –menetelmä

Sooli-geeli -menetelmä tarkoittaa kiinteiden tai jähmeiden materiaalien valmistamista nestemäisistä lähtöaineista hydrolyysi- ja kondensaatioreaktioilla. Sooli tarkoittaa nestefaasisysteemiä ja geeli tarkoittaa reaktiossa muodostuvaa kiinteää materiaalia. Nestefaasiprosessissa vesi ja lähtöaineina olevat epäorgaaniset metallisuolat tai metallo-orgaaniset yhdisteet muodostavat polymeerioksidin. Tyypillisiä lähtöaineita ovat metallialkoksidit (*metal alkoxide precursors*). Reaktion sivutuotteena syntyy yleensä vettä ja alkoholia. Kyseiset sivutuotteet on helppo haihduttaa pois esimerkiksi lämmöllä, joten reaktiosta saatava lopputuote on hyvin puhdas. Prosessiparametreja säätämällä sooli-geeli -menetelmällä voidaan valmistaa esimerkiksi jauheita, kuituja, monoliitteja ja ohuita kalvoja. [16, 41-43]

Geeliytymiseksi kutsutaan vaihetta, jossa soolista muodostuu geeliä. Geeli on jähmeää, yhtenäistä ainetta, joka koostuu sekä nestemäisestä että kiinteästä faasista. Geeliytymisessä polymeerit kondensoituvat, kunnes eri ketjut törmäävät toisiinsa ja asettuvat limittäin kaikkialla rakenteessa. Geeliytyminen jatkuu niin kauan, kunnes geelistä tulee marmeladimaista ainetta, eikä se enää valu. Tämän jälkeen alkaa sooli-geeli -prosessin seuraava vaihe eli geelin vanheneminen. Vanhenemisella tarkoitetaan geelin muodostumisen jälkeisiä reaktioita, joiden aikana geelin rakenne ja ominaisuudet muuttuvat. Vanhenemisen aikana geelissä voi tapahtua polymerisaatiota, karkenemista ja faasimuutoksia. Vanhentumisen jälkeen geeli kuivataan ja kovetetaan. Kovetuksesta käytetään myös termiä sintraus. Kuivaus ja kovetus voidaan tehdä lämpökäsittelmällä pinta uunissa tai käyttämällä infrapuna- eli IR- säteilyä. Veden ja alkoholin poistuminen sooli-geeli -kalvosta pienentää kalvon tilavuutta, joten kuivuminen aiheuttaa kalvoon sisäisiä jännityksiä. Jos kuivuminen on liian nopeaa, kalvoon voi muodostua säröjä. Tämän vuoksi kuivumisen on tapahduttava juuri oikealla nopeudella. Kuivumisessa tapahtuva säröily riippuu kalvon paksuudesta. Mitä paksumpi kalvo on, sitä herkemmin siihen muodostuu säröjä. Kirjallisuuden [40] mukaan alle $\sim 0,5 \mu\text{m}$ paksuiset epäorgaaniset kalvot eivät säröile ja yli $\sim 1 \mu\text{m}$ paksuja kalvoja on lähes mahdoton kuivata ilman särönmuodostusta. Lämpökäsittely uunissa on yleisin kovetustapa ja kovetuslämpötila on yleensä melko matala (noin $100 - 600^\circ\text{C}$). Jos kovetus tapahtuu liian nopeasti, kovetettu kalvo voi olla hyvin huokoista tai materiaaliin voi muodostua epästoikiometrisiä rakenteita. [16, 41]

Sooliin voidaan sekoittaa epäorgaanisia ja orgaanisia lisäaineita, jolloin uudentyyppisten hybridimateriaalien valmistaminen on mahdollista. Epäorgaaniset aineet ovat yleensä kovia ja hauraita - orgaaniset aineet pehmeitä ja joustavia. Hybridimateriaaleissa pyritään hyödyntämään kummankin lisäainetyypin hyviä puolia. Hybridimateriaalien valmistus muilla keinoilla kuin sooli-geeli -menetelmällä on vaikeaa. Sooli-geeli -menetelmässä prosessilämpötila on melko alhainen, joten lisäaineiden sekoittaminen soolin joukkoon on mahdollista. [16, 41, 42]

4.1.1 Sooli-geeli -kalvon valmistaminen

Yleisimmät sooli-geeli -kalvojen kiinnitysmenetelmät ovat kastopinnoitus (*dip-coating*), pinnoittaminen pyörivälle levyille (*spin-coating*), ruiskuttaminen (*spray-coating*) ja telapinnoitus (*roller-coating*). Kastopinnoituksen lisäksi laboratorioolosuhteisiin soveltuvia pinnoitusmenetelmiä ovat valuttaminen (*flow coating*) ja hankaaminen. [16, 40, 41]

4.2 Sooli-geeli –pinnoitteiden ominaisuudet ja käyttösovellukset

Sooli-geeli-pinnoitteiden ominaisuudet räätälöidään käyttötarkoituksen ja pinnoitettavan materiaalin mukaan. Sooli-geeli-pinnoitteiden paksuus vaihtelee parista mikrometristä noin 100 µm paksuuteen asti [39]. Pinnoitteet voivat koostua yhdestä tai useammasta pinnoitekerroksesta. Pinnoitteiden ominaisuuksia voidaan parhaiten muokata valmistuksen aikana hydrolyysivaiheessa. Pinnoitteen ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi [39]:

- liuoksen konsentraatio ja lähtöaineet
- liuoksen pH
- liuoksen viskositeetti
- liuoksen lämpötila
- veto/kasto/levitysnopeus
- lämpökäsittelyaika, lämpötila
- UV-käsittely
- hydrolyysiaste.

Sooli-geeli-pinnoitteita käytetään parantamaan materiaalien ominaisuuksia optiikassa, elektroniikassa sekä metallien pinnoittamisessa. Pinnoituksella saadaan aikaan kulutusta kestäviä, likaantumattomia ja/tai korroosiolta suojaavia pintoja. Sooli-geeli-pinnoitteita käytetään esimerkiksi teräsimplanttien pinnoittamiseen, koska pin-

noite antaa hyvän korroosiosuojan kehon syövyttäviä biologisia nesteitä vastaan ja estää rautaionien vapautumista kudokseen [44, 45]. Sooli-geeli-pinnoitteet ovat myrkyttömiä ja ympäristöystävällisiä, joten niillä pyritään korvaamaan myrkyllisiä pinnan esikäsittelymenetelmiä, kuten kromausta kuusiarvoisella kromilla [46].

4.3 Esikäsittelyn vaikutus materiaalin pinnoitettavuuteen

Esikäsittelyn valinta riippuu käytettävästä materiaalista, sen käyttötarkoituksesta ja puhtausvaatimuksista. Esikäsittely on pinnoituksen kriittinen vaihe ja se on tehtävä aina ennen pinnoitusta, koska esikäsitlemättömän pinnan ja pinnoitteen välinen adheesio on huono. Pinnan esikäsittely ei tarkoita pelkästään pinnan puhdistusta likapartikkeleista, vaan sillä voidaan tarkoittaa myös pinnan fysikaalisten ja mekaanisten ominaisuuksien muuttamista, esimerkiksi karhennusta, sekä pinnan aktivoimista tai herkistämistä. Pinnan aktivoinnilla voidaan tehostaa pinnalla tapahtuvia kemiallisia reaktioita. Herkistäminen tarkoittaa pinnan aktivoimista lisäämällä pinnalle aineita, jotka parantavat pinnalla tapahtuvien kemiallisten reaktioiden reagointimahdollisuutta. [47, 48]

Likaisella pinnalla pinnoitepisarat jäävät kiinni likapartikkeleihin, jolloin pinnoitepisarat eivät leviä tasaisesti koko pinnalle. Pintojen puhdistumista voidaankin mitata nestepisaroiden ja pinnan välisen kontaktikulman mittauksella. Mitä pienempiä kontaktikulmat ovat, sitä vähemmän näytteissä on likaa ja sitä helpommin pinnoite levittyy näytteen pinnalle. Likaiselle pinnalle tehty pinnoitus voi lohkeilla tai siihen voi muodostua kuplia. Esikäsittelyajan on oltava riittävän pitkä, koska liian lyhyt esikäsittelyaika voi jättää pinnoitteeseen vielä epäpuhtauksia ja aiheuttaa näin virheitä pinnoitteeseen. Jos pinnoite ei levity tasaisesti, pinnoitteeseen voi syntyä valumajälkiä. Esikäsittelyn vaikutusta voidaan parantaa myös nostamalla käsittelylämpötilaa. Esikäsittelyajalla on kuitenkin tietty optimikesto, joten esikäsittelyajan jatkuva pidentäminen ei enää paranna esikäsittelyn tulosta. Myös pinnankarheudella on vaikutusta materiaalien pinnoitettavuuteen. Jos pinnankarheus on suuri verrattuna pinnoitteen paksuuteen, pinnoite ei levity tasaisesti. Toisaalta pinnoitteen riittävä tarttuminen voi olla ongelmana hyvin kiiltävissä ja sileissä materiaaleissa. [16, 28, 44, 49]

Górecki [50] korostaa huuhtelun merkitystä esikäsittelyssä. Huolellinen huuhtelu poistaa näytteen pinnalta puhdistusainejäämät, jotka voisivat huonontaa pinnoitteen ja pinnan välistä adheesiota. Puhdistuslinjastot voivat sisältää useita huuhteluvaiheita. Välihuuhteluiden tarkoitus on estää kontaminaatioiden ja puhdistusliuosten siirtymistä seuraavaan puhdistusliuokseen. Huuhtelukylpyjen vaihtoa ei saa laiminlyödä, koska tällöin kontaminaatiot eivät poistu näytteen pinnalta. Viimeinen huuhtelu suositellaan tehtäväksi ionivaihdetulla vedellä, koska siten saadaan mahdollisimman suuri osa kontaminaatioista poistetuksi materiaalin pinnalta. Lisäksi pinnoittaminen olisi tehtävä mahdollisimman pian puhdistuksen ja muun esikäsittelyn jälkeen, koska puhdistetuilla pinnoilla on aina olemassa uudelleenlikaantumisen vaara.

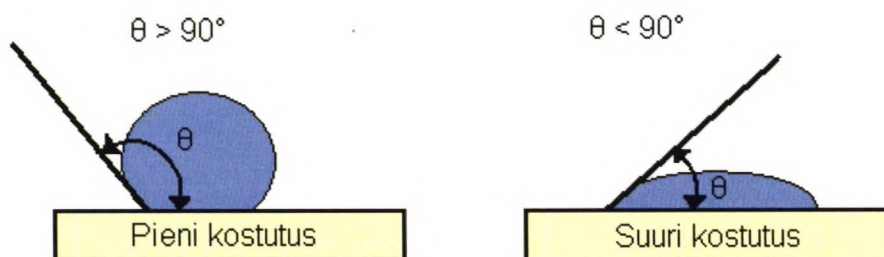
Sooli-geeli -pinnoitteilla on yleensä hyvä adheesio alustamateriaaliin, koska adheesioon pyritään vaikuttamaan tekemällä sopiva sooli-geeli -liuos, joka kiinnittyy hyvin alustamateriaaliin. Pinnoitteen adheesioon ja sidosten tyyppiin vaikuttavat esimerkiksi käytetty liuos ja sen kemia, alustamateriaali, kovetusmenetelmä sekä käsittelylämpötila. Pinnoitteen kiinnipysyminen alustassa riippuu muutosvyöhykkeestä (*transition zone*) pinnoitettavan materiaalin ja pinnoitteen välillä. Pinnoitteiden ollessa esimerkiksi keraamisia hybrdipinnoitteita pinnoitteen sidokset ovat joko ioni- tai kovalenttisiidoksia. Metallisen alustamateriaalin sidokset ovat metallisiidoksia. Muutosvyöhyke on yleensä ohut oksidikalvo, joka on yhteensopiva sekä sooli-geeli -pinnoitteen että metallisen alustamateriaalin kanssa. Oksidikalvon on mukauduttava keraamisen pinnoitteen ja metallialustan erilaisista lämpölaajenemiskertoimista johtuvaan jännityksen laukeamiseen. Ruostumattomien terästen tapauksessa materiaalin pinnalle muodostuu hyvin stabiili kromioksidikalvo, joka on yhteensopiva esimerkiksi SiO_2 -pohjaisten sooli-geeli -pinnoitteiden kanssa. Kuparin pinta on reaktiivisempi kuin ruostumattomilla teräksillä ja sooli-geeli -pinnoitteen leviäminen ja tarttuminen kyseisille pinnoille riippuu voimakkaasti pinnan kemiallisesta tilasta. Esikäsittelyn aiheuttamat mahdolliset kemialliset muutokset alustamateriaalin pinnassa saattavat vaikuttaa pinnoitteen kiinnipysyvyyteen. Sekä Tiwarin [44] että Boysenin [51] mukaan metalli-pinnoite -rajapinnan pitää olla stabiili, jotta pinnoitteen adheesio olisi mahdollisimman hyvä. Lisäksi Tanin [52] mukaan pinnan ja pinnoitteen välisellä adheesiolla on enemmän vaikutusta pinnoitteen kiinnipysyvyyteen kuin rajapinnassa olevien ristisiidosten määrällä tai sidostyyppillä. [51, 53-55]

5 Käytetyt tutkimusmenetelmät

Diplomityössä käytetyt tutkimusmenetelmät on esitelty luvuissa 5.1 - 5.6. Luvuissa käsitellään kontaktikulmamittauksia, pyyhkäisy- ja läpivalaisuelektronimikroskopiaa (SEM ja TEM), röntgenfotoelektroni- ja sekundääri-ionimassaspektroskopiaa (ESCA ja SIMS), adheesiokokeista teippitestiä ja taivutuskoetta sekä suolasumukoetta.

5.1 Kontaktikulmamittaus ja pintaenergia

Kontaktikulmamittaus on menetelmä, jolla voidaan tutkia pinnan ja sillä olevan nestepisaran välistä vuorovaikutusta. Menetelmää käytetään laajalti pintakemiaan ja fyysiikkaan liittyvien ilmiöiden tutkimisessa. Kontaktikulmamittauksella saadaan tietoa esimerkiksi pintaenergioista, pinnan heterogeenisyydestä, pinnan karheudesta sekä pinnan hydrofiilisestä tai -fobisesta käyttäytymisestä. Menetelmä soveltuu myös pinnan puhtauden tutkimiseen, koska puhtaalla pinnalla neste leviää paremmin kuin liikkeellä pinnalla nestepisaroiden jäädessä kiinni epäpuhtauksiin. Kontaktikulma θ tarkoittaa nesteen ja näytteen rajapinnan välistä kulmaa (kuva 9). Kun kontaktikulma on suurempi kuin 90° , nestepisara ei leviä näytteen pinnalle vaan kuroutuu pallomaiseksi. Kun kontaktikulma on pienempi kuin 90° , nestepisara leviää näytteen pinnalle ja näyte kastuu. [56, 57]



Kuva 9: Kontaktikulma θ eli nesteen ja näytteen rajapinnan välinen kulma.

Mitattava kontaktikulma voi olla joko staattinen tai dynaaminen. Staattinen kontaktikulma kuvaa nesteen ja pinnan vuorovaikutusta sileällä, tasa-aineisella pinnalla. Ta-

sapainotilassa neste ei enää leviä pinnalle. Nestepisara täytyy asettaa näytteen pinnalle varovasti, jotta kontaktikulma voidaan mitata mahdollisimman tarkasti. Jos pisaraa painetaan näytepinnalle, pisara leviää ja kontaktikulman arvoksi saadaan todellista pienempi arvo. Dynaaminen kontaktikulma kuvaa nesteen ja pinnan vuorovaikutusta absorboivilla materiaaleilla, joissa neste tunkeutuu näytteeseen tai leviää näytteen pinnalle. Tällöin kontaktikulma muuttuu jatkuvasti ajan funktiona. Dynaamisen kontaktikulman mittauksessa otetaan yleensä kuvasarja mittaustapahtumasta, jotta kontaktikulman lisäksi absorptiionopeus ja pisaran leviäminen voidaan määrittää mahdollisimman tarkasti. [56, 57]

Näytepinnan ja nestepisaran välinen kontaktikulma muodostuu nesteen pintajännityksen ja näytepinnan vapaan pintaenergian yhteisvaikutuksesta. Pintajännitys tarkoittaa sitä kokoon vetävää voimaa, joka pitää pisaran nestemolekyylit yhdessä. Pintajännitys voidaan mitata annostelukärjestä juuri putoamaisillaan olevan pisaran muodosta. Näytteen pinnalla vallitseva vetovoima on vapaa pintaenergia (*surface free energy* = *SFE*), joka pyrkii voittamaan nestepisaran koossapitävän voiman. Näytepinnan vapaata pintaenergiaa ei voida suoraan mitata, mutta se voidaan määritellä yhdellä tai useammalla täysin karakterisoidulla testinesteellä tehdyllä kontaktikulmamittauksella. [56, 57]

Hydrofiilisella pinnalla veden kontaktikulma on pienempi kuin 90° . Tällöin pinnan ja nestepisaran väliset adheesio-ominaisuudet ovat hyvät eli neste leviää hyvin pinnalle ja näyte kastuu. Hydrofiilisen pinnan vapaa pintaenergia on suuri ja se voittaa vesipisaran pintajännityksen. Hydrofobisella pinnalla veden kontaktikulma on suurempi kuin 90° . Tällöin pinnan ja nestepisaran väliset adheesio-ominaisuudet ovat huonot eli neste leviää huonosti, eikä kastele pintaa kovin hyvin. Hydrofobisen pinnan vapaa pintaenergia on pieni, eikä se riitä kumoamaan vesipisaran pintajännitystä. Hydrofiilisten ja -fobisten pintojen lisäksi on olemassa superhydrofiilisiä ja -fobisia pintoja. Superhydrofiilisellä pinnalla vesipisara leviää välittömästi pinnalle ja kontaktikulma on lähellä nollaa. Superhydrofobiset pinnat hylkivät vettä voimakkaasti, eikä vesi leviä sellaisille pinnoille lainkaan. Toisaalta nesteen pintajännitystä voidaan pienentää lisäämällä nesteeseen pinta-aktiivista ainetta, jolloin nestepisara leviää helpommin näytepinnalle. Esimerkiksi pesuaineiden käyttö perustuu siihen, että ne pienenn-

tävät veden pintajännitystä, jolloin vesi leviää helpommin pinnalle ja pinta voidaan puhdistaa paremmin. [56, 57]

Tässä työssä käytettiin VTT:n kontaktikulmamittauslaitetta Optical Contact Angle Meter CAM 200, KSV Instruments LTD (kuva 10). Kontaktikulmamittaukset tehtiin tislatusvedellä.



Kuva 10: VTT:n kontaktikulmamittauslaitteisto Optical Contact Angle Meter CAM 200, KSV Instruments LTD.

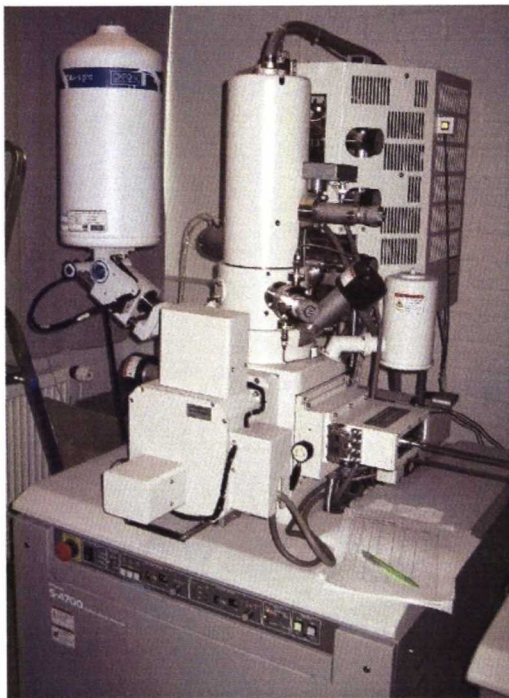
5.2 Mikroskopia

5.2.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (kuva 11) eli SEM (*Scanning Electron Microscope*) on monipuolinen tutkimusväline materiaalien mikrorakenteen tutkimiseen. SEM:n erotuskyky, parhaimmillaan muutamia nanometrejä, ja kuvan syvyystarkkuus ovat huomattavasti parempia kuin perinteisellä optisella mikroskoopilla. Käytetyimmät kuvanmuodostusmoodit ovat SE- (*secondary electrons*, sekundäärielektronit) ja BSE-moodit (*backscattered electrons*, takaisinsironneet elektronit). SE-moodissa signaali tulee näytteen pinnasta muutaman tai muutaman kymmenen nanometrin syvyydeltä ja kyseisellä moodilla saadaan informaatiota pinnan rakenteesta. Takaisinsironneilla elektroneilla on suurempi energia kuin sekundäärielektroneilla, joten ne antavat tietoa syvemmältä ja leveämmältä alueelta kuin SE-moodilla. BSE-

kuvausmoodilla saadaan informaatiota näytteen tiheys- ja atomipainoeroista. BSE-kuvassa raskaammat faasit näkyvät vaaleina ja esimerkiksi reiät ja säröt näkyvät mustina, koska niiden atomipaino on pieni. SEM:iin voidaan liittää EDS- (*Energy Dispersive Spectrometry*) ja WDS-mikroanalyysilaitteet (*Wave Dispersive Spectrometry*), joilla voidaan selvittää näytteen alkuainekoostumuksia. EDS:llä alkuaineet tunnistetaan röntgensäteilyn energian perusteella ja sillä saadaan selville kvalitatiivista tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta ja alkuaineiden määristä. Tuloksia tarkastella täytyy muistaa, että EDS:n analyysivirhemahdollisuus on noin 0,5 %. EDS:llä ei havaita hiiltä kevyempiä alkuaineita. WDS:llä saadaan tarkempi kvantitatiivinen analyysi, koska alkuaineet tunnistetaan karakteristisen röntgensäteilyn aallonpituuden perusteella ja sillä voidaan analysoida myös hiiltä kevyempiä alkuaineita. EDS on nopea ja helppo menetelmä, jolla voidaan tunnistaa useita alkuaineita samalla kertaa. WDS on työläämpi menetelmä, koska sillä voidaan tutkia vain yksi alkuaine kerrallaan. [58, 59]

Tässä työssä käytetty kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi oli kuvassa 11 esitetty Hitachi S-4700 FE-SEM, jossa oli EDS-analysointimahdollisuus ja INCA Energy 400 ohjelmisto.

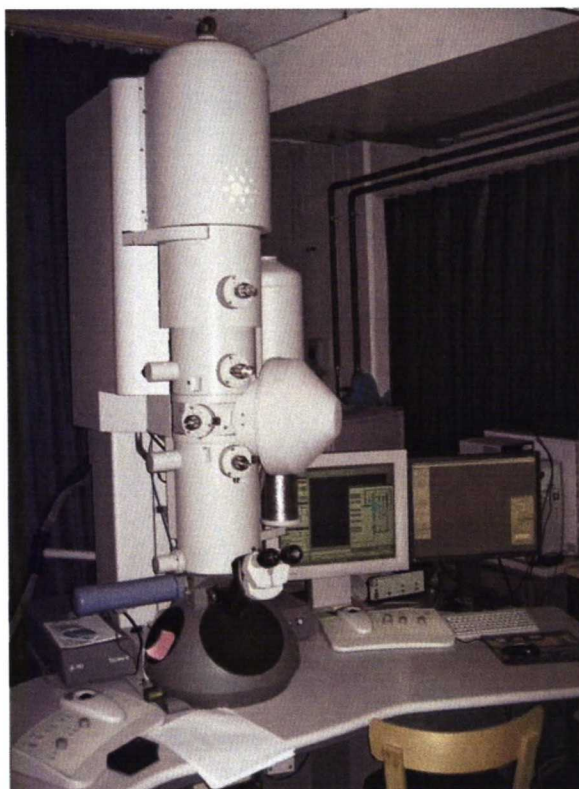


Kuva 11: TKK:n Materiaalitekniikan laitoksen Hitachi S-4700 FE-SEM.

5.2.2 Lämpivalaisuelektronimikroskooppi (TEM)

Lämpivalaisuelektronimikroskooppi (kuva 12) eli TEM (*Transmission Electron Microscope*) soveltuu tarkempaan materiaalien mikrorakenteen tutkimiseen kuin SEM, koska TEM:llä on mahdollista tarkastella jopa alle yhden nanometrin kokoisia yksityiskohtia. Lämpivalaisuelektronimikroskopiassa elektronisuihku kohdistetaan ohueen näytteeseen (5-500 nm), ja suihkun elektronit muodostavat lämpivalaisukuvan. Lämpivalaisukuva suurennetaan magneettilinssillä ennen kuin se ilmestyy fluoresenssinäytölle tai digitaalikameran kuvakennolle. Lämpivalaisukuva muodostetaan joko vaalea- (*light field*) tai tummataustakuvausmoodilla (*dark field*). Molemmissa kuvausmoo- deissa kuva muodostuu pelkästään näytteeseen kohdistetusta elektronisuihkusta. Vaaleataustakuvassa paksut ja tiheet alueet näkyvät tummina, koska objektiivin aukko (*objective aperture*) estää kaikkia muita säteitä paitsi suoraan TEM:n elektronity- kistä lähtenyt säde pääsemästä mikroskoopin tallennusjärjestelmään ja muodos- tamasta lämpivalaisukuvaa. Sen sijaan tummataustakuvassa objektiivin aukko on sijoit- tettu siten, että vain tietty siroonnut säde läpäisee aukon ja muodostaa kuvan. Siten kaikilla alueilla, jotka näkyvät tummataustakuvassa tummina, on eri kiderakenne ja orientaatio kuin diffraktion aiheuttaneella faasilla. Vaaleataustakuvasta havaitaan erittäin hyvin kiteisten materiaalien viat muutoin ehjässä materiaalissa, koska läpi- menneen säteen intensiteetissä näkyy materiaalivikojen aiheuttamaa siroamista. Tummataustakuvausmoodia käytettäessä voidaan havaita esimerkiksi näytteessä ole- via raerajoja, mikrosäröjä sekä pinousvikoja. Lisäksi TEM:llä voidaan muodostaa diffraktiokuvia kidehilasta. Diffraktiokuva muodostuu, kun vähintään kaksi sädettä interferoi keskenään objektiivilinssin kuvatasolla. [59]

Tässä työssä käytetty kenttäemissiolämpivalaisuelektronimikroskooppi oli kuvassa 12 esitetty Tecnai G2 F20 FE-TEM.



Kuva 12: TKK:n Materiaaliteknikan laitoksen Tecnai G2 F20 FE-TEM.

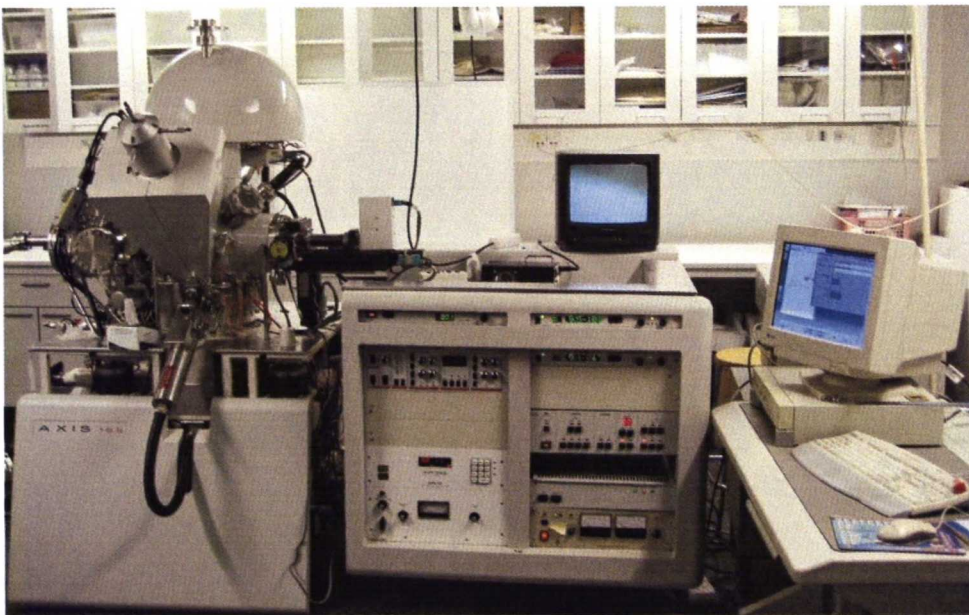
5.3 Röntgenfotoelektronispektroskopia (ESCA)

Röntgenfotoelektronispektroskopia eli XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) tai ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) on pintatutkimusmenetelmä, jossa näytteeseen kohdistettu monokromaattinen röntgensäteily irrottaa fotoelektroneja atomien sisäkuorilta. Irronneiden fotoelektronien liike-energian perusteella saadaan selville, mistä alkuaineesta on kyse. Alkuaineesta ja näytematriisista riippuen ESCA:n analyysisyvyys on muutaman nanometrin luokkaa, koska vain uloimmista atomikerroksista irronneet elektronit pääsevät ulos näytteestä analysaattoriin ja elektronisäteily vaimenee nopeasti kiinteässä aineessa. ESCA:lla havaitaan kaikki alkuaineet vetyä ja heliumia lukuun ottamatta ja alkuaineiden havainnointiraja on 0,1 at-%. [60-62]

ESCA soveltuu esimerkiksi pinnan alkuaineiden tunnistukseen ja kemiallisen koostumuksen selvittämiseen. Analysoitavat näytteet voivat olla johteita, eristeitä tai se-

karakenteita. Myös orgaanisten pintojen analysointi on mahdollista. Analysointimenetelmä on ainetta rikkomaton. Menetelmä on hidas, koska mittauskammioon täytyy saada ultravakuumi-olosuhteet ($\text{UHV} \leq 10^{-9}$ mbar, *ultrahigh vacuum*). Sen vuoksi menetelmä ei myöskään sovellu käytettäväksi prosessilinjalla. Muiden pintamenetelmien tavoin ESCA on altis kontaminaatiolle, joten analysoitavat näytteet pitää puhdistaa erittäin huolellisesti. [60, 61]

Tässä työssä ESCA-analyysit tehtiin Teknillisen korkeakoulun Analyysikeskuksen AXIS 165 -laitteistolla (kuva 13).



Kuva 13:TKK:n Analyysikeskuksen AXIS 165 ESCA-laitteisto.

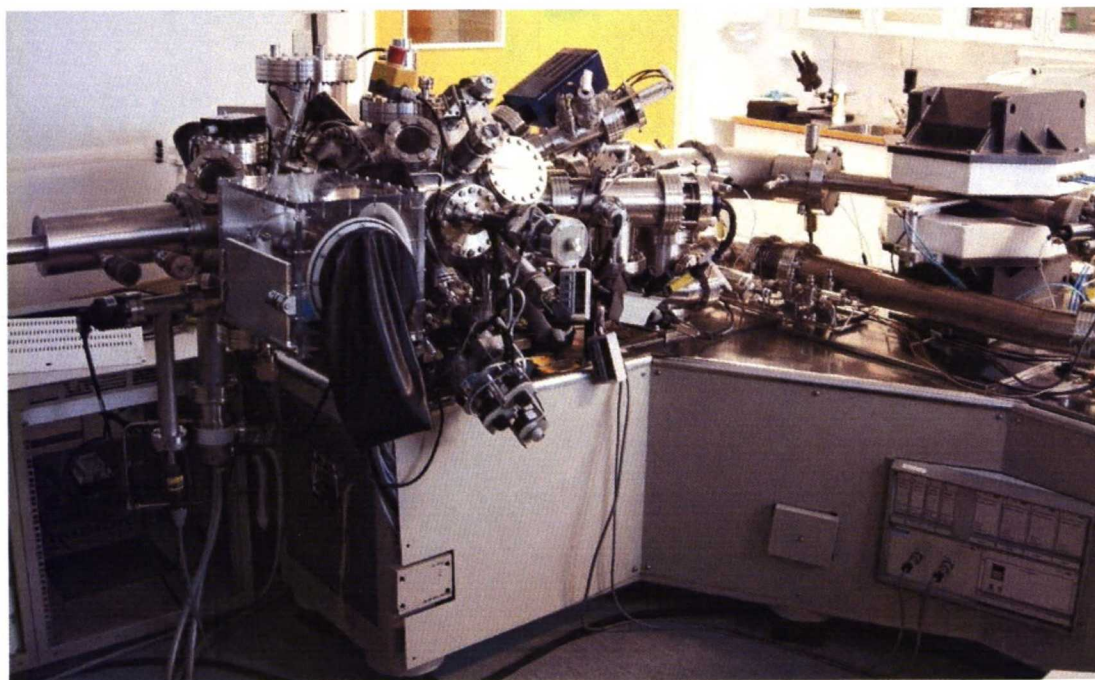
5.4 Sekundääri-ionimassaspektroskopia (SIMS)

Sekundääri-ionimassaspektroskopia eli SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) on pintatutkimusmenetelmä, jossa näytteeseen kohdistettu ionisuihku irrottaa näytteen pinnasta neutraaleja atomeja ja atomiklustereita sekä varautuneita ioneja ja ioniklustereita. Ionien massaspektrin perusteella saadaan selville, mistä alkuaineesta on kyse. ESCA:n tapaan SIMS-mittaukset tehdään UHV-olosuhteissa. SIMS:llä pystytään erottamaan kaikki alkuaineet ja alkuaineiden havainnointiraja on 1 ppb - 10 ppm.

SIMS:n analyysisyvyys on parhaimmillaan alle 1 nm, joten SIMS on pintaherkempi menetelmä kuin ESCA. [60, 62]

SIMS:n tyypillisiä käyttökohteita ovat esimerkiksi syvyysprofiilit näytteen pinnasta sekä pinnalla olevien orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden analyysit. SIMS-menetelmät jaetaan kahteen eri tyyppiin, jotka ovat D-SIMS eli perinteinen dynaaminen SIMS ja ToF-SIMS eli lentoaikaerotteinen (Time-of-flight) SIMS. D-SIMS:n herätesuihkun ionien määrä on suurempi kuin ToF-SIMS:ssä, joten D-SIMS soveltuu ToF-SIMS:ä paremmin syvyysprofiilien tutkimiseen. ToF-SIMS soveltuu erityisesti orgaanisten aineiden tunnistamiseen. SIMS:n huonoja puolia ovat laitteiston kalleus ja hitaus sekä alttius kontaminaatioille. Menetelmänä SIMS on ESCA:a vaativampi ja SIMS:n mittaustulosten tulkinta on vaikeaa. ESCA:n tapaan SIMS:iä ei voida käyttää prosessilinjalla. SIMS on ainetta rikkova mittausten menetelmä. [60, 62]

Tämän työn SIMS-analyysit tehtiin VTT:n VG IX70S kaksoisfokusoiva magneettisektori SIMS-laitteistolla (kuva 14).

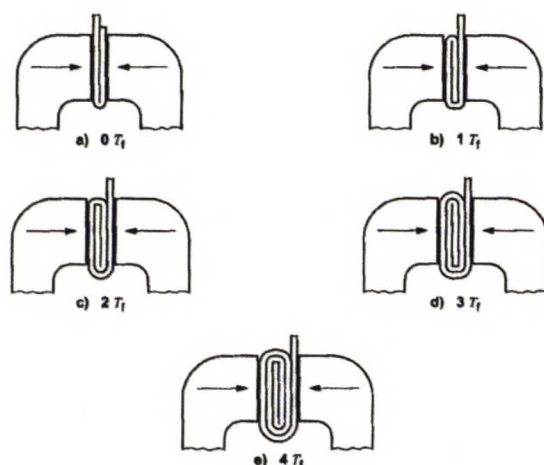


Kuva 14: VTT:n VG IX70S kaksoisfokusoiva magneettisektori SIMS-laitteisto. Kuva Jari Likonen (VTT).

5.5 Adheesiokokeet

5.5.1 Taivutuskoe

Taivutuskokeessa arvioidaan pinnoitteiden joustavuutta ja kiinnipysyvyyttä alustamateriaalissa. Taivutuskokeista käytetään myös nimitystä T-bend test ja niitä käytetään erityisesti maalien sekä lakkojen testaamiseen, mutta ne soveltuvat myös muiden vastaavien pinnoitteiden testaamiseen. Standardissa *SFS-EN ISO 17132:en Paints and Varnishes. T-bend test.* on esitetty T-bend testin tekeminen ja näytteiden arvosteluperusteet. Jotta pinnoitettu ja taivutettu näyte läpäisee testin, näyte ei saa murtua, eikä näytteen taivutusalueen pinnassa saa olla paljain silmin havaittavia murtumia tai säröjä. Taivutuskoea voidaan käyttää joko hyväksytty/hylätty -testinä, määrittää testin avulla pienin taivutussäde, jolla ei ilmene pinnoitteen säröilyä tai määrittää, kuinka monta taitosta näytteeseen voidaan tehdä ennen kuin pinnoite alkaa säröillä. Pienimmän taivutussäteen määrittämisessä näytelevy taitetaan tuurnan ympärille (*mandrel method*) ja taivutusten lukumäärän selvittämisessä näytelevyyn tehdään 180°:n taivutuksia edellisten taitosten ympärille (*folding method*) (kuva 15). Pinnoitteen joustavuus tai joustamattomuus eli pinnoitteen kovuus ja hauraus vaikuttavat taivutuskokeen tuloksiin. Eri pinnoitteita ei suoraan voida vertailla toisiinsa taivutuskokeen tulosten perusteella, joten parhaiten voidaan vertailla samaa materiaalia olevia ja samalla pinnoitteella pinnoitettuja näytteitä. Esikäsittelyillä voi olla vaikutusta pinnoitteen ja alustan väliseen adheesioon. [54, 55, 63]



Kuva 15: Taivutuskokeen luokittelu (T-bend testi, folding method) [63].

5.5.2 Teippitesti

Teippitestiä käytetään metallipinnalla olevan pinnoitteen ja alustamateriaalin välisen adheesion arvioimiseen. Testissä käytetään puristusherkkää teippiä, joka liimataan pinnoitteen päälle ja sen jälkeen irrotetaan. Teippitestin tekeminen ja arvosteluperusteet on esitetty esimerkiksi standardissa *ASTM D3359-95a Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*. Testillä selvitetään, onko pinnoitteen adheesio riittävä. Yleisesti adheesio määritellään riittäväksi, kun pinnoitetta ei jää teippiin, kun teippi irrotetaan alustamateriaalista. Adheesiota testattaessa teippi voidaan painaa joko normaalin pinnoitteen päälle tai pinnoitteeseen voidaan tehdä naarmuja. Pintaan voidaan tehdä joko X-naarmu tai ristikkonaarmutus, jossa naarmuja tehdään ensin yhteen suuntaan ja sitten niitä vastaan kohtisuoraan. Noin 20 mm on suositeltu naarmun pituus ja käytetyt ristikkokoot ovat yleensä 5 x 5- tai 10 x 10 -ruutua. Paksuudeltaan alle 50 µm pinnoitteille tehdään tiheä ristikkonaarmutus, jolloin ristikossa on 10 x 10 -ruutua ja ruudun koko on 1 x 1 mm. Paksummille pinnoitteille, joiden paksuus on 50-125 µm, tehdään harvempi 5 x 5 -ruudun ristikkonaarmutus ja ruudun koko on 2 x 2 mm. [55, 64]

Jos teippitesti tehdään naarmuttamattomalle pinnalle, pystytään selvittämään ainoastaan, onko adheesio riittävä. Naarmutetulle pinnalle tehdyllä teippitestillä pystytään arvioimaan tarkemmin adheesion hyvyttä. X-naarmutuksessa adheesion hyvyys arvioidaan asteikolla 0 - 5 tarkastelemalla pinnoitteen irtoamista X-naarmun alueelta. Arvo 5 tarkoittaa, että pinnoite ei ole lainkaan hilseillyt tai irronnut ja arvo 0 tarkoittaa, että pinnoite on irronnut laajemmalla kuin X-naarmun alueelta. Ristikkonaarmutuksessa adheesion hyvyys arvioidaan ristikosta irronneiden pinnoiteneliöiden määrän perusteella. Standardissa on määritetty viisi irtoamislukua, jossa luokka 5 tarkoittaa, että 0 % pinnoiteneliöistä on irronnut ja luokka 0 tarkoittaa, että enemmän kuin 65 % pinnoiteneliöistä on irronnut. Standardissa on myös esitetty ristikkonaarmutuksen vertailukuvat pinnoitteen irtoamisen luokittelun helpottamiseksi. [55, 64]

5.6 Suolasumukoe

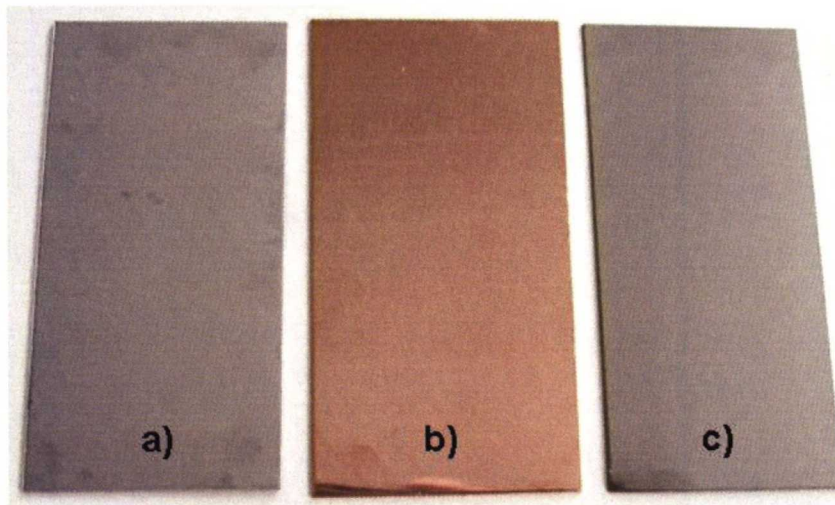
Suolasumukoe tarkoittaa kiihdytettyä korroosiokoea, joka on esitetty standardissa SFS-EN ISO 9227 *Korroosiokokeet keinotekoisissa kaasuympäristöissä. Suolasumukokeet*. Suolasumukokeella tutkitaan pinnoitettujen tai pinnoittamattomien metallisten materiaalien korroosionkestävyyttä. Kyseisillä kokeilla voidaan analysoida nopeasti orgaanisten tai epäorgaanisten pinnoitteiden epäjatkuvuuskohtia, huokosia tai vaurioita. Suolasumukokeen eri tyypit ovat neutraali suolasumukoe (NSS), etikkahapposuolasumukoe (AASS) ja kuparilla kiihdytetty etikkahapposuolasumukoe (CASS). Neutraali suolasumukoe (NSS) sopii metalleille ja metalliseoksille, metallisille pinnoitteille, reaktiopinnoitteille, anodisointipinnoitteille ja orgaanisille pinnoitteille metallisten materiaalien päällä. Etikkahapposuolasumukoe (AASS) ja kuparilla kiihdytetty etikkahapposuolasumukoe (CASS) soveltuvat koristepinnoitteiden, kuten kupari + nikkeli + kromi tai nikkeli + kromi, sekä alumiinin päällä olevien anodisointipinnoitteiden testaamiseen. [65]

Näytteiden silmämääräiseen arviointiin suolasumukokeen jälkeen voidaan käyttää SFS-EN ISO 10289 *Metallisilla alustoilla olevien metallisten ja muiden epäorgaanisten pinnoitteiden korroosiontestausmenetelmät. Korroosiokokeissa olleiden koekappaleiden ja valmiiden tuotteiden arvostelu*. Standardin mukaisesti pinnoitteille annetaan suojausarvo vaurioituneen pinta-alan funktiona väliltä 0-10. Arvo 0 on huonoin ja se tarkoittaa, että yli 50 % pinta-alasta on vaurioitunut. Arvo 10 tarkoittaa, että vaurioita ei ole lainkaan. Standardissa on esitetty vertailukuvat eriasteisista vaurioista suojausarvon määrittämistä varten. [66]

6 Koejärjestelyt ja kokeiden suoritus

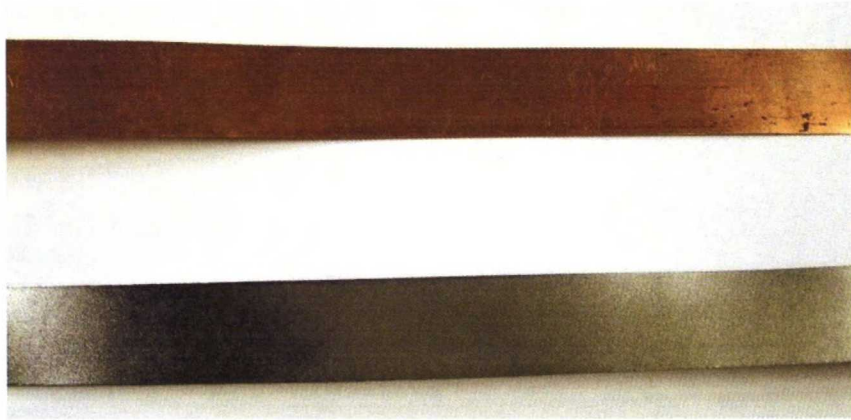
6.1 Kokeissa käytetyt lähtömateriaalit

Diplomityössä tutkitut teräsalustamateriaalit PET-panosprosessissa, hiilihappojääpuhdistuksessa sekä kemiallisessa esikäsittelyssä olivat ruostumattomat ferriittinen EN 1.4016 (AISI 430) ja austeniittinen EN 1.4301 (AISI 304). Teräslevyjen toimitustila oli DB. Kuparista tutkittiin fosforilla deoksidoitua CW024A-levyä (Cu-DHP). Kuparin toimitustila on puolikova (half hard) eli H065. Kaikki levyinä olevat alustamateriaalit sahattiin 5 x 10 cm kappaleiksi, joiden paksuus oli 0,7 mm. Käsittelemättömät näytteet tutkituista levy materiaaleista on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16: Käsittelemättömät näytteet tutkituista levy materiaaleista: a) ferriittinen ruostumaton teräs EN 1.4016 DB, b) kupari CW024A H065, c) austeniittinen ruostumaton teräs EN 1.4301 DB.

Diplomityössä PET-kelalta-kelalle -menetelmässä tutkittiin austeniittista ruostumattonta EN 1.4301 (AISI 304) -teräsnauhaa, jonka pinta oli profiloitu, sekä kuparista hapetonta CW008A-ohutlevynauhaa (Cu-OF). Molemmat nauhoina olevat alustamateriaalit leikattiin noin 2 cm leveiksi nauhoiksi, joiden paksuus oli 0,2 mm. Käsittelemättömät näytteet tutkituista nauhamateriaaleista on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17: Käsittelemättömät näytteet tutkituista nauhamateriaaleista: yläpuolella kupari CW008A, alapuolella austeniittinen ruostumaton teräs EN 1.4301.

6.2 PET-puhdistuskokeet

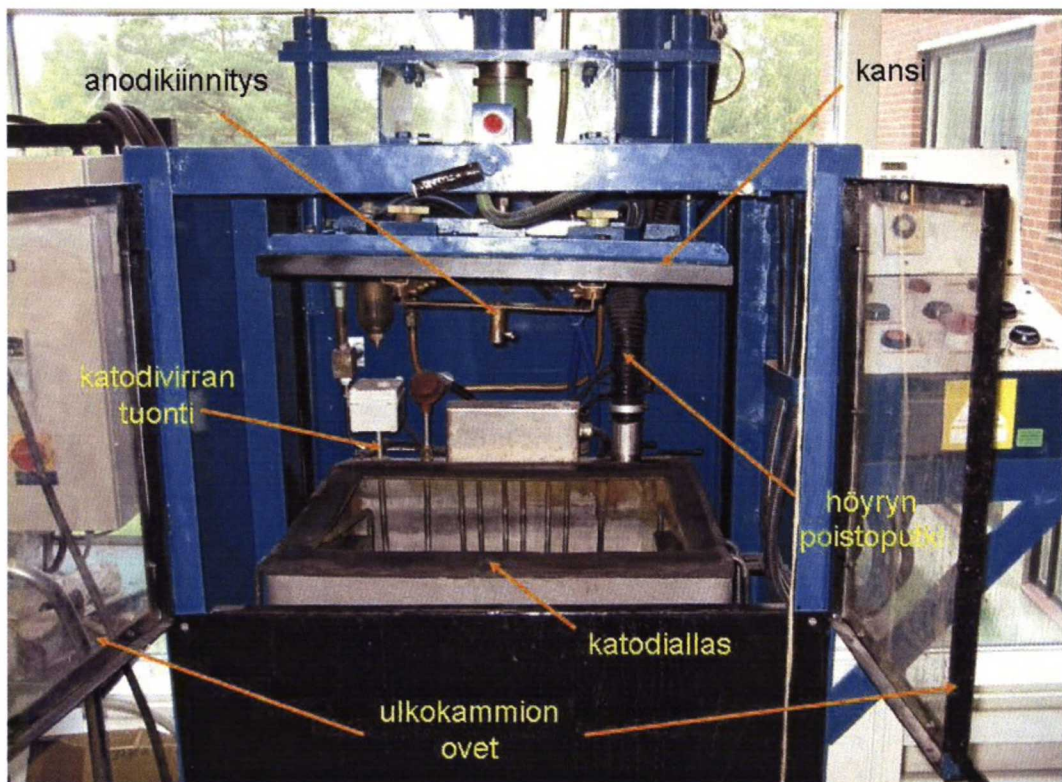
Tässä diplomityössä käytetyssä PET-laitteistossa käsiteltävä metallikappale on anodina ja elektrolyyttiallas on katodina. Elektrolyyttialtaan pohjassa on tyhjennysputki elektrolyytin poistoa varten. Elektrolyyttiallas ja kertaupotuskokeen näytteenpidin on muotoiltu siten, että elektrolyytti pääsee virtaamaan käsiteltävän kappaleen kaikkien pintojen ympärillä. Laitteistossa on mahdollista käyttää ilmakuplitusta elektrolyytin sekoittamiseen, mutta sekoituksen käyttö ei ole välttämätöntä. Ajettaessa suuria kappaleita pitkillä käsittelyajoilla sekoitus voi parantaa elektrolyytin jäähdytystä.

6.2.1 Panosprosessin kokoonpano

Käytetyssä PET-laitteessa anodiin eli käsiteltävään kappaleeseen kohdistetaan positiivinen jännite ja elektrolyyttialtaan kautta elektrolyyttiin kohdistetaan negatiivinen jännite. Kappaleen pinnalle syntyy höyryvaippa kappaleessa 2.1.1 esitetyn kuvan 2 mukaisesti. Höyryvaipan sisällä syntyvät sähköpurkaukset tasoittavat ja kiillottavat kappaleen pintaa. Anodiin kytkettävä jännite on 100 – 300 V ja elektrolyytin lämpötila on 80 – 90 °C [9]. Kertaupotuksessa voidaan esikäsitellä pitkänomaisia, poikkeileikkaukseltaan erikokoisia ja monimuotoisia kappaleita. Kertakylpyprosessissa metallikappaleen esikäsittelyn kesto aika on 1-2 min - jos metallikappale haluttaisiin

kiillottaa, siihen kuluisi 10 min. PET-laitteiston altaan koko rajoittaa käsiteltävän kappaleen kokoa ja kertakylpyprosessilla on ollut mahdollista esikäsitellä korkeintaan 1 dm^3 :n kappaleita. Kertakylpyprosessi soveltuukin yleensä parhaiten pienille kappaleille, joiden pinta-ala on pienempi kuin 1 m^2 [9]. Sitä suurempien kappaleiden käsittely ei ole taloudellisesti kannattavaa, koska silloin tarvitaan hyvin suuritehoisia virtalähteitä [12]. Useita pieniä kappaleita voidaan kuitenkin käsitellä samanaikaisesti. [10]

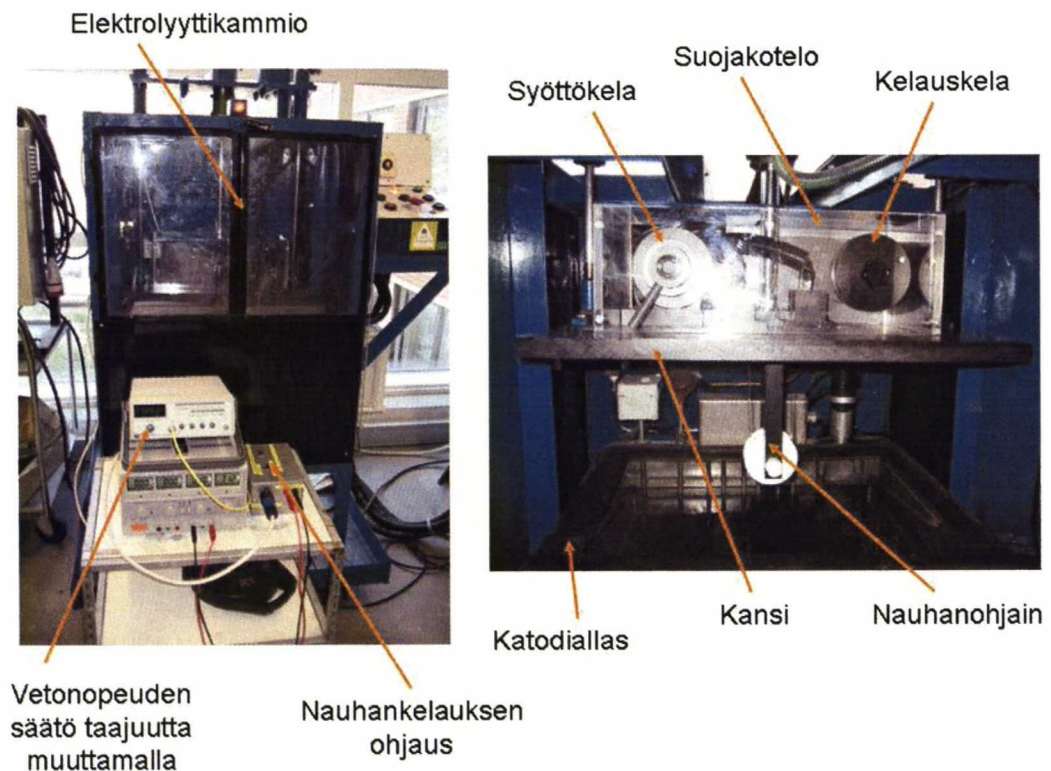
Kuvassa 18 on esitetty panosprosessissa käytetty PET-laitteisto. PET-laitteisto koostuu katodina toimivasta elektrolyyttialtaasta ja sitä ympäröivästä ulkokammioista. Laitteistossa on pneumo-hydraulisesti nostettava ja laskettava kansi. Kannen alapinnassa on pidike näytteen kiinnitystä varten. Käsiteltävä kappale toimii anodina. Prosessissa muodostuva kuuma höyry poistetaan putken kautta suoraan ulos.



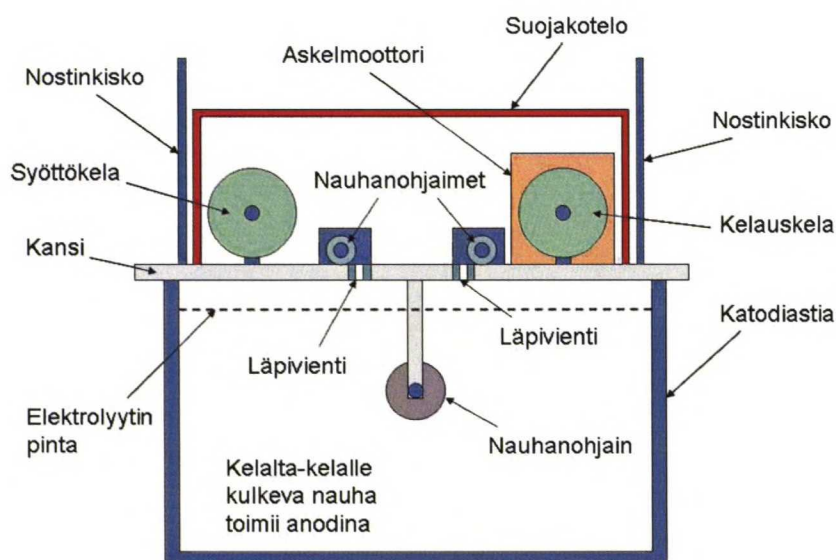
Kuva 18: VTT:n PET-laitteisto, panosprosessi.

6.2.2 Kelalta-kelalle -kokoonpano

Jatkuvatoimista esikäsittelyä varten PET-laitteeseen rakennettiin uusi kansi, jonka avulla on mahdollista esikäsitellä nauhamateriaaleja (kuvat 19 ja 20). Esikäsiteltävä nauha kulkee syöttökelalta kelauskelalle ja kelojen välissä oleva nauha on upotettu elektrolyyttiin, jossa puhdistuminen tapahtuu. Kelalta-kelalle -kokoonpanon periaate on sama kuin kertaupotuskokoonpanossa eli käsiteltävä nauha on anodi ja elektrolyyttiallas on katodi. Kannen alapinnassa olevan nauhanohjaimen pituus määrää, kuinka paljon nauhaa on elektrolyytissä. Tässä kokoonpanossa nauhanohjaimen pituus ei ollut säädettävissä. Elektrolyytissä olevan nauhan pinnalle muodostuu höyryvaippa ja sen sisällä syntyvät sähköpurkaukset tasoittavat ja kiillottavat nauhan pinta. Anodiin kytkettävä jännite on 100 – 300 V ja elektrolyytin lämpötila on 80 - 90 °C [9]. Nauhan vetonopeutta säädetään askelmoottorin taajuutta muuttamalla. Mitä suurempaa taajuutta käytetään, sitä suurempi on nauhan vetonopeus. Nauha kelaan syöttökelalta kelauskelalle kelauskelan takana olevan askelmoottorin avulla. Tämä kokoonpano suunniteltiin 2 cm leveälle ja noin 0,2 mm paksulle nauhalle.



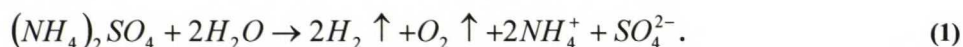
Kuva 19: VTT:n PET-laitteisto, kelalta-kelalle -kokoonpano



Kuva 20: Kelalta-kelalle -laitteiston periaatekuva.

6.2.3 Käytetyt elektrolyytit

Ruostumattomilla teräksillä PET-menetelmän elektrolyytinä käytettiin myrkytöntä, ammoniumsulfaatin, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, vesiliuosta. Ammoniumsulfaatti reagoi veden kanssa reaktioyhtälön 1 mukaisesti



Reaktioyhtälöstä 1 nähdään, että vesi hajoaa elektrolyytisessä sähköpurkauskiiltouksessa vety- ja happikaasuiksi. Vapautuvat kaasut muodostavat höyryvaipan metallikappaleen pinnalle. Reaktioyhtälön 1 mukaisesti ammoniumsulfaatti hajoaa ammonium- ja sulfaatti-ioneiksi.

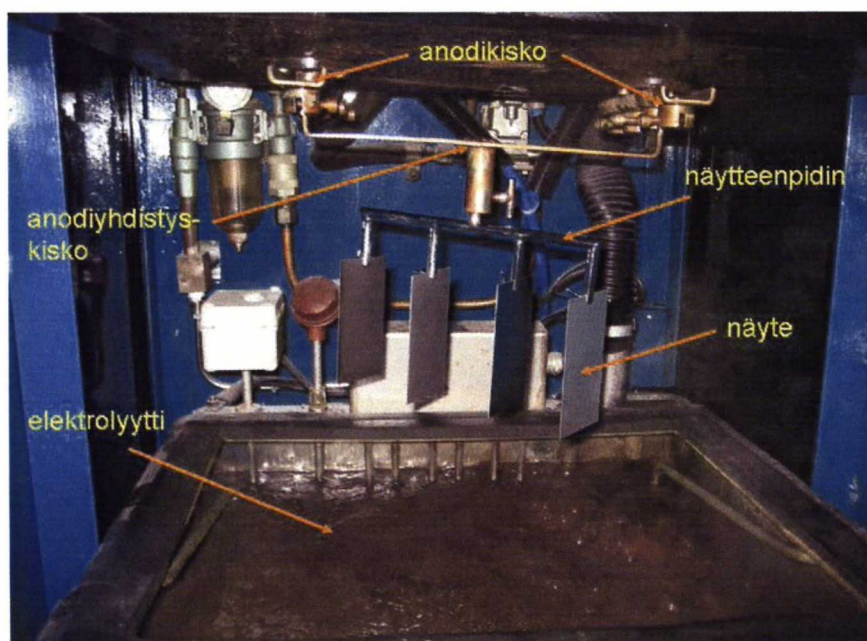
Kuparinäytteillä PET-menetelmän elektrolyytinä käytettiin myrkytöntä, ammoniumnitraatin, NH_4NO_3 , vesiliuosta. Ammoniumnitraatti reagoi veden kanssa reaktioyhtälön 2 mukaisesti



Reaktioyhtälöstä 2 nähdään, että vesi hajoaa elektrolyytisessä sähköpurkauskiillostuksessa vety- ja happikaasuiksi ja ammoniumnitraatti hajoaa ammonium- ja nitraatti-ioneiksi.

6.2.4 Esikäsittely PET-panosprosessissa

PET-kertakylpykokeissa näytteitä esikäsiteltiin 1, 3 ja 5 min. Käytetty virran arvo oli 20 A ja anodiin syötettävän jännitteen arvo vaihteli välillä 270 - 275 V. Elektrolyytin lämpötila vaihteli välillä 82 - 88 °C. Esikäsittelyn jälkeen näytteet huuhdeltiin hanavedellä ja etanolilla, minkä jälkeen näytteiden annettiin kuivua. Kuvassa 21 havainnollistetaan näytteiden kiinnitysmekanismia kertakylpykäsittelyssä. Näytteet kiinnitettiin näytteenpitimeen ja laitteen kansi laskettiin alas, jolloin elektrolyytti peitti ne kokonaan. Sen jälkeen laitteeseen asetettiin haluttu jännite ja pidettiin näytteitä elektrolyytissä tarvittava aika.

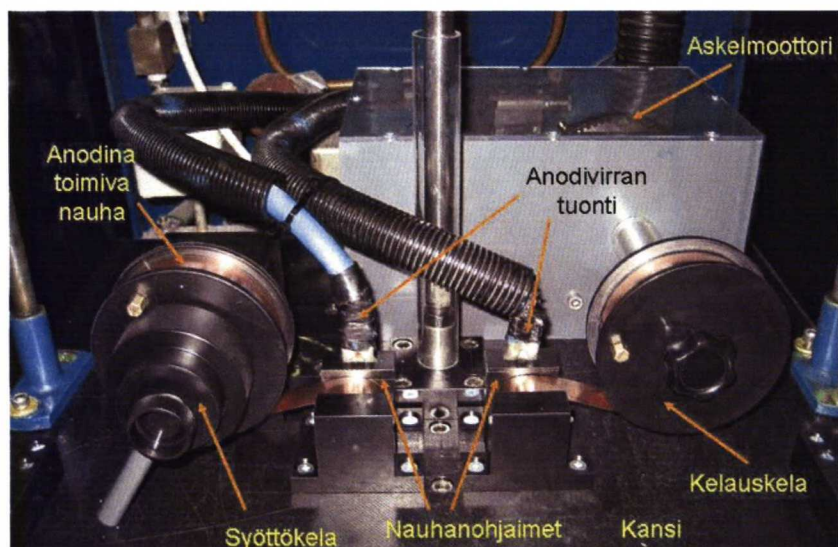


Kuva 21: VTT:n PET-laite, näytteenkiinnitys panosprosessissa.

6.2.5 Esikäsittely jatkuvatoimisessa PET-menetelmässä

Ruostumatonta teräsnauhaa (EN 1.4301) esikäsiteltiin jatkuvatoimisissa PET-kokeissa seitsemällä eri vetonopeudella, jotka olivat 62,5, 94, 125, 187,5, 250, 312,5 ja 375 mm/min. Vetonopeutta muutettiin taajuutta muuttamalla ja käytetyt taajuudet olivat noin 31, 47, 63, 94, 125, 155 ja 186 Hz. Teräsnauhaa esikäsiteltiin kullakin vetonopeudella noin 0,5 m, ja käsittelyaika oli 1 - 8 min riippuen vetonopeudesta. Kuparinauhaa (CW008A) esikäsiteltiin viidellä eri vetonopeudella, jotka olivat 125, 187,5, 250, 312,5 ja 375 mm/min. Vetonopeuksia vastaavat taajuudet olivat 63, 94, 125, 155 ja 186 Hz. Käytetty virran arvo molemmilla nauhamateriaaleilla oli noin 10 A ja anodiin syötettävän jännitteen arvo oli noin 270 - 275 V. Elektrolyytin lämpötila oli noin 82 - 86 °C. Esikäsittelyn jälkeen nauha leikattiin lyhyemmiksi nauhoiksi, huuhdeltiin hanavedellä ja etanolilla, minkä jälkeen nauhat kuivattiin.

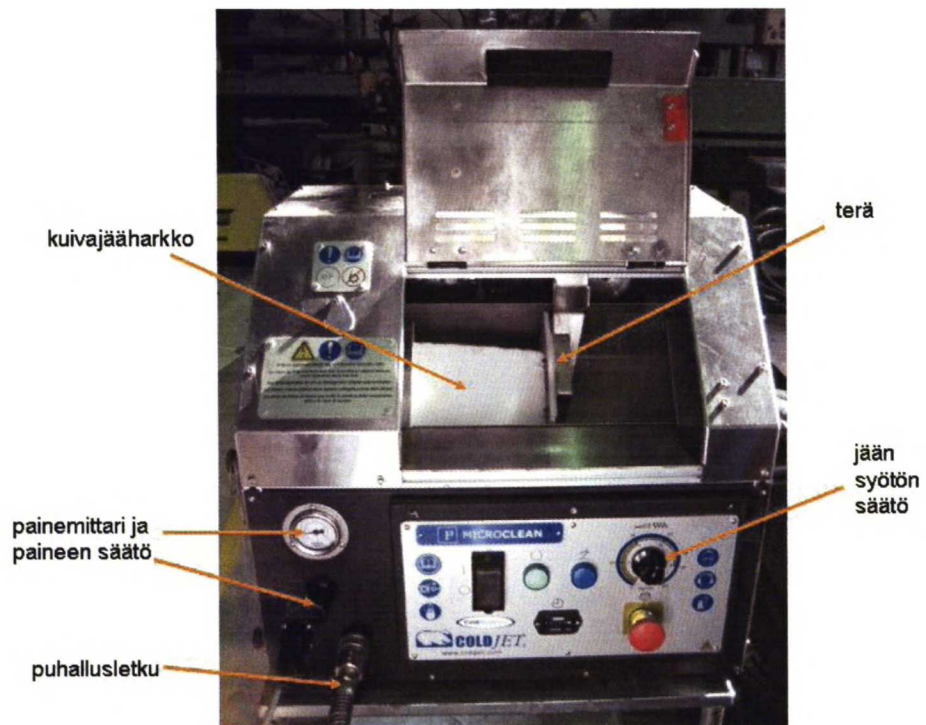
Kuvassa 22 havainnollistetaan nauhan kiinnitysmekanismeja jatkuvatoimisessa esikäsittelyssä. Nauha kiinnitettiin syöttökelaan, ohjattiin nauhanohjaimen kautta kannen läpi, vietiin kannen alapinnalle olevan nauhaohjaimen kautta kannen läpi ja lopuksi ohjattiin toisen nauhanohjaimen kautta kelauskelalle ja kiinnitettiin siihen. Nauhan kiinnityksen jälkeen kansi laskettiin alas, jolloin elektrolyytti peitti kannen alapuolelle jäävän nauhan lähes kokonaan. Lopuksi laitteeseen asetettiin haluttu jännite ja taajuus, ja aloitettiin nauhan ajo. Mitä suuremmalla taajuudella nauhaa ajettiin, sitä suurempi oli nauhan vetonopeus. Kiinnitysmekanismin vuoksi sekä nauhan alku- että loppupäähän jäi jonkin verran käsittelemätöntä nauhaa.



Kuva 22: VTT:n PET-laite, nauhankiinnitys jatkuvatoimisessa käsittelyssä.

6.3 Hiilihappojääpuhallus

Kappalenäytteet ruostumattomista teräksistä EN 1.4016 ja EN 1.4301 sekä kuparista CW024A puhdistettiin hiilihappojäällä. Hiilihappojääpuhallukseen käytettiin Cold-blasters Oy:n MicroClean CO₂ -puhalluslaitteistoa. Puhalluslaitteessa oli kammio kuivajääharkolle ja laitteiston terä leikkasi jäätä pieniksi hiutaleiksi, jotka puhallettiin suurella paineella puhdistettavan kappaleen pintaan. Laitteiston maksimipuhalluspaine oli 7 bar ja puhallusetäisyyttä voitiin vaihdella välillä 5-10 cm. Nyt tehdyissä kokeissa puhallusetäisyys pidettiin vakiona (noin 7 cm) ja käytetyt puhalluspaineet olivat 3 ja 7 bar. Hiilihappojäätä kului noin 0,6 kg/min. Kuvassa 23 on esitetty työssä käytetty CO₂-puhalluslaitteisto ja kuvassa 24 on havainnollistettu CO₂-puhallusta.



Kuva 23: Coldblasters Oy:n MicroClean CO₂ -puhalluslaitteisto.



Kuva 24: Hiilihappojääpuhallus.

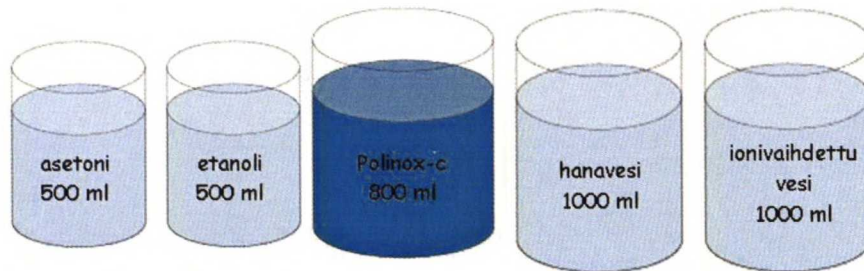
6.4 Kemialliset esikäsittelykokeet

Kemialliset esikäsittelykokeet suoritettiin VTT:llä. Esikäsittelyajat ja -lämpötilat valittiin PUHTEET1 -raportin perusteella [67].

6.4.1 Ruostumattomat teräkset

Ruostumattomat teräkset EN 1.4016 ja EN 1.4301 esikäsiteltiin Polinox-C Clean pesuaineliuoksessa. Polinox-C Clean on hapan nestemäinen pesuaine, joka sisältää 25 til-% fosforihappoa. Kyseisellä pesuaineliuoksella voidaan poistaa ruostumattomilta teräspinnoilta likaa rasvaa ja pintaruostetta. [67]

Rasva poistettiin teräsnäytteistä kastamalla ne ensiksi minuutiksi asetoniin. Seuraavaksi näytteet kastettiin minuutiksi etanoliin. Liuospesu suoritettiin huoneenlämpötilassa (25 °C) ja käsittelyaika oli 5 minuuttia. Liuospesun jälkeen näytteet huuhdeltiin kahdessa huuhtelulasissa, ensiksi hanavedellä ja lopuksi ionivaihdetulla vedellä. Käytetty koejärjestely on esitetty kuvassa 25.

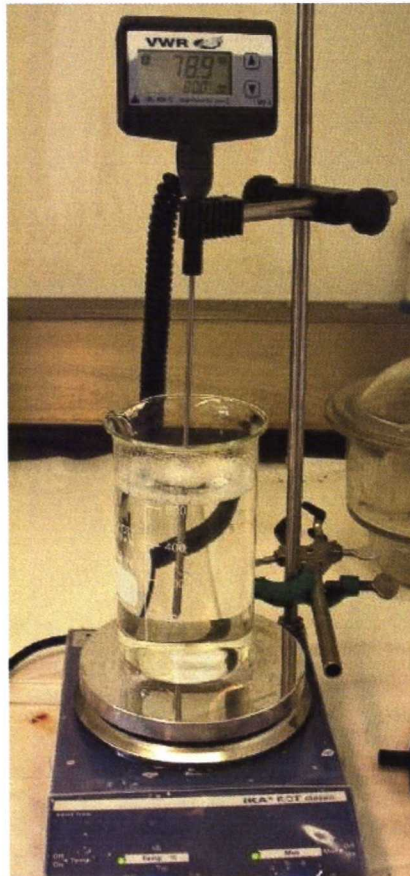


Kuva 25: Kaaviokuva ja koejärjestely ruostumattomien terästen esikäsittelylinjastosta.

6.4.2 Kupari

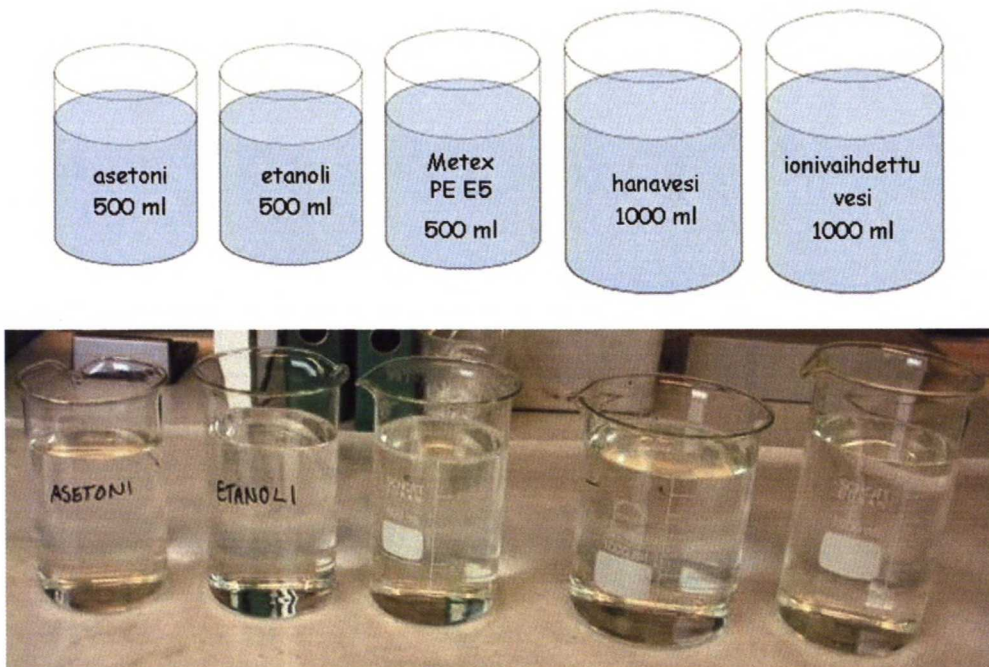
Kuparinäytteet esikäsiteltiin emäksisessä METEX PE E5 pesuaineliuoksessa. METEX PE E5 on kupariseoksille ja ruiskuvaletuille sinkkipohjaisille metalliseoksille tarkoitettu pintaa aktivoiva puhdistusaine, joka ei sisällä syanidia [28].

Kemiallista esikäsitelyä varten METEX PE E5-pesuaineliuos valmistettiin METEX PE E5 -jauheesta. Kyseistä pesuainetta voidaan käyttää sekä liuotus- että sähköpesuun. Pesuaineliuos valmistettiin ohjeellisten liuotuspesuparametrien mukaan. Käyttöohjeen mukaan liuoksen vahvuus voi olla välillä 30-40 g/l, lämpötila 65-85 °C ja käsittelyaika 3-8 min [68]. METEX PE E5 -liuosta varten 2/3 puhdistusastiasta täytettiin ionivaihdetulla vedellä, jonka lämpötila oli 37 °C (ohjeen mukaan 35-45 °C). Pesujauhe lisättiin veteen kylpyä sekoittaen ja allas täytettiin työskentelytilavuuteen. Tämän jälkeen liuos kuumennettiin käyttölämpötilaan 80 °C (kuva 26).



Kuva 26: Puhdistusliuos METEX PE E5:n kuumennus.

Kuparinäytteistä poistettiin rasva kastamalla ne ensiksi minuutiksi asetoniin, jonka jälkeen ne kastettiin minuutiksi etanoliin. Sen jälkeen näytteet kastettiin METEX PE E5 pesuaineliuokseen (80 °C) ja pidettiin siellä 8 min. METEX PE E5 -liuospesun jälkeen näytteet huuhdeltiin kahdessa huuhtelulasissa, ensiksi hanavedellä ja lopuksi ionivaihdetulla vedellä. Käytetty koejärjestely on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27: Kaaviokuva ja koejärjestely kuparin esikäsittelylinjastosta.

6.5 Näytteiden pinnoittaminen

Esikäsittelyjen jälkeen sekä kappale- että nauhanäytteet kuivattiin ja pinnoitettiin VTT:n PSG21 -sooli-geeli -pinnoitteella. PSG21 on VTT:n kehittämä osittain ke-raaminen hybridipinnoite, jonka vapaa pintaenergia on pieni [49]. Pinnoite levitettiin ruiskuttamalla. Ruiskutus tehtiin vetokaapissa ja siinä käytettiin yläkannuruiskua (kuva 28). Pinnoituksen jälkeen pinnoite kovettiin uunissa (120 °C, 15 min). Jäähtyneet näytteet käärittiin paperipyyhkeisiin. Nauhanäytteistä pinnoitettiin vain teräs-nauhaa EN 1.4301. Pinnoitettavien teräsnauhojen vetonopeudet jatkuvatoimisessa PET-käsittelyssä olivat 62,5, 94 ja 125 mm/min. Lisäksi pinnoitettiin esikäsittelemätöntä referenssiteräsnauhaa. Kappalenäytteistä pinnoitettiin kaikki näytteet lukuun

ottamatta vertailunäytettä, joka tarvittiin jokaisen esikäsittelymenetelmän eri parametrien arvoilla kontaktikulmamittauksia ja mikroskopiatarkasteluja varten.



Kuva 28: Sooli-geeli -ruiskupinnoitus.

6.6 Näytteiden valmistaminen mikroskopia- ja pintatutkimuksia varten

6.6.1 SEM-näytteet

SEM:llä tutkittiin sekä pinta- että poikkileikkausnäytteitä. Tutkittavasta 5 x 10 cm:n näytteestä sahattiin noin 1 x 2 cm pala poikkileikkausnäytettä varten ja noin 1 x 3 cm pala pintanäytettä varten. Sahaukseen käytettiin BUEHLER IsoMet Low Speed Diamond Saw -timanttisahaa. Pintanäytteet puhdistettiin sahauksen jälkeen huolellisesti (ultraäänipesu asetonissa) ja pantiin sellaisenaan tutkittavaksi. Poikkileikkausnäytteet napitettiin.

Nappimuotti voideltiin huolellisesti voiteluaineella. Poikkileikkausnäyte kiinnitettiin metallikierukkaan ja näytteen leikattu pinta asetettiin napin pohjaa vasten. Itsestään

kovettuvaan nappiepoksiin käytettiin hartsia ja kovetinta suhteessa 6:1,5. Hartsia ja kovetin sekoitettiin huolellisesti, minkä jälkeen valmis epoksi kaadettiin muottiin. Napin annettiin kuivua seuraavaan päivään, minkä jälkeen napille tehtiin vesihionta hiekkapapereilla 120, 240, 400 ja 1200 mesh. Hionnan jälkeen nappi kiillotettiin peilikirkkaaksi 6, 3 ja 1 μm :n timanttipastoilla. Kiillotettuun pintaan piirrettiin timanttikynällä pieni rasti nimilapun puolelle, jotta SEM:llä voitiin helposti havaita, kumpaa puolta poikkileikkausnäytteestä täytyy tarkastella. Johtavuus näytteestä näytealustaan varmistettiin kupariteipillä.

6.6.2 TEM-näytteet

TEM:llä tutkittiin sekä ikkunamenetelmällä (*window-method*) valmistettuja TEM-näytteitä että poikkileikkaus-TEM-näytteitä (*cross-section TEM -samples*).

Ikkuna-TEM-näytettä varten näytteestä sahattiin noin 1 x 1 cm kokoinen pala hitaalla timanttisahalla (BUEHLER IsoMet Low Speed Diamond Saw). TEM-näytettä ohennettiin poistamalla materiaalia näytteen taustapuolelta pintaan päin. Näytteen elektrolyyttiseen kiillotukseen käytettiin typpihappo-metanoliliuosta, jossa typpihappoa oli 100 ml ja metanolia 300 ml.

Poikkileikkaus-TEM-näytettä varten näytelevystä sahattiin hitaalla timanttisahalla (BUEHLER IsoMet Low Speed Diamond Saw) kaksi 4 x 5 mm levyä. Ohennetuista levyistä ja kahdesta piikiekon palasta koottiin liimaamalla pino. Pino sahattiin ja hiottiin 3 mm metalliputkeen mahtuvaksi. Seuraavaksi putkesta leikattiin noin 200 μm paksuisia siivuja, jotka hiottiin noin 100 μm paksuisiksi. Hionnan jälkeen siivut dimplattiin (*dimple grinding*) molemmilta puolilta eli näytteeseen tehtiin kuoppa molemmille puolille. Lopuksi näytesiivun keskelle tehtiin reikä ioniohentimella (*ion beam milling*).

6.6.3 Pintatutkimusnäytteet ESCA:an ja SIMS:iin

ESCA:lla tutkittiin vain EN 1.4301 ja CW024A -näytteitä, koska materiaalin magneettisuus esti ferriittisten EN 1.4016 -teräsnäytteiden tutkimisen. Menetelmällä tutkittiin kummastakin materiaalista kemiallisesti esikäsitelty näyte, 5 min:n PET-käsittelyssä ollut näyte, 7 bar:n hiilihappojääkäsittelyssä ollut näyte sekä referenssinäyte. Mittauksia varten 5 cm x 10 cm näytelevyistä sahattiin noin 1 cm x 1 cm palat, jotka ultraäänipuhdistettiin asetonissa. Lisäksi näytteet huuhdeltiin metanolilla ennen kiinnitystä näytteenpitimeen. Näytteet kiinnitettiin lyhyen ilmakeinon jälkeen näytteenpitimeen metallisin kiinnikkein. Sekä teräs- että kuparinäyte-eriä tyhjiöitiin ESCA-laitteiston esikammiossa yön yli ennen mittausta.

Myös SIMS:llä tutkittiin vain EN 1.4301 ja CW024A -näytteitä. Menetelmällä tutkittiin kummastakin materiaalista kemiallisesti esikäsitelty näyte, 5 min:n PET-käsittelyssä ollut näyte sekä referenssinäyte. Mittauksissa käytettiin samoja näytteitä kuin ESCA-mittauksissa. ESCA-mittaukset tehtiin ensin, koska SIMS-analyysi on ainetta rikkova menetelmä. Mittauksia varten 5 cm x 10 cm näytelevyistä oli sahattu noin 1 cm x 1 cm palat, jotka oli puhdistettu huolellisesti ennen mittausta (ultraäänipesu asetonissa). ESCA-mittausten jälkeen näytteet ultraäänipestiin uudelleen asetonissa ennen SIMS-mittausta.

6.7 Pinnankarheusmittaukset

Kelalta-kelalle prosessin pinnankarheusmittauksiin käytettiin VTT:n koskettavaa profilometriä (Mitutoyo Formtacer SV-C3100). Sekä kupari- että teräsnauhan pinnankarheus mitattiin pinnoittamattomista nauhoista. Kummastakin materiaalista mitaukset tehtiin käsittelemättömästä referenssinauhasta sekä nopeuksilla 125, 187,5, 250, 312,5 ja 375 mm/min PET-käsittelyistä nauhoista. Lisäksi teräsnauhasta tehtiin mitaukset nauhoista T5, T10 ja T20, joita oli pidetty paikallaan elektrolyytissä 5, 10 ja 20 min.

Pinnankarheus mitattiin nauhasta sekä pitkittäin että poikittain. Profilometri mittasi pinnankarheuden viideltä peräkkäiseltä matkalta, ja saatu tulos on näiden mittausten keskiarvo. Yhden mittaussmatkan pituus oli 0,8 mm.

6.8 Adheesiokokeet

Taivutuskoe

Taivutuskokeet tehtiin VTT:n taivutuskoneella ja pinnoitettuja kappalenäytteitä taivutettiin 90°. Taivutettavia kappalenäytteitä oli 17 kappaletta ja näytteiden alustamateriaalit olivat EN 1.4016, EN 1.4301 ja CW024A. Kappalenäytteiden esikäsittelyt olivat kemiallinen esikäsittely, CO₂-puhdistus (3 ja 7 bar) ja PET-käsittely (1,3 ja 5 min). Teräsnauhanäytteistä taivutettiin pinnoitetun referenssinauhan lisäksi vetonopeuksilla 62,5, 94 ja 125 mm/min PET-käsiteltyjä pinnoitettuja nauhoja. Nauhanäytteitä taivutettiin käsin 180°. Näytteisiin muodostuneita säröjä tutkittiin optisilla mikroskoopeilla Leica DMRX (TKK) ja Leitz Wetzlar (VTT).

Teippitesti

Teippitesteihin käytettiin läpinäkyvää pakkausteippiä. Teippipala teipattiin kappalenäytteeseen noin 5 x 5 cm² alueelle. Teippi irrotettiin näytteestä ja tutkittiin TKK:n optisella mikroskoopilla Leica DMRX. Tutkittavia näytteitä oli 15 kappaletta ja näytteiden alustamateriaalit olivat EN 1.4016, EN 1.4301 ja CW024A. Näytteiden esikäsittelyt olivat kemiallinen esikäsittely, CO₂-puhdistus (3 ja 7 bar) ja PET-käsittely (1, 3 ja 5 min). Teippi ei irrottanut mistään näytteestä silmin nähtäviä pinnoitepaloja. Optisella mikroskoopilla ei pystytty selvittämään näytteen pinnasta irronneen aineen koostumusta, joten teipeille tehtiin EDS-analyysi SEM:llä. EDS-analyysia varten teippitesti uusittiin ja testissä käytettiin hiiliteippiä, koska läpinäkyvä pakkausteippi ei johtanut sähköä.

6.9 Suolasumukokeet

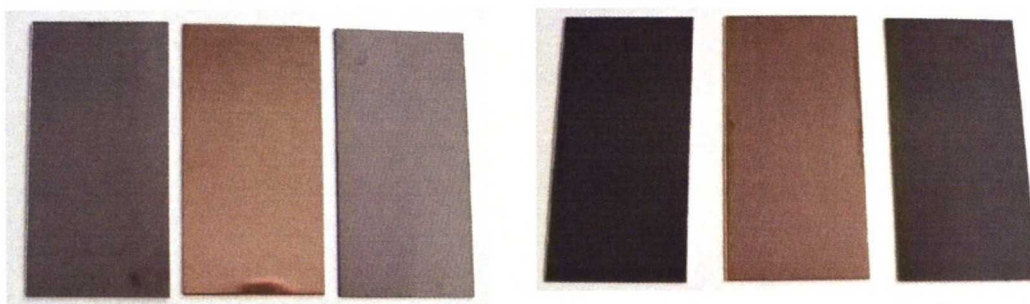
Suolasumukokeet suoritettiin SFS-ISO 9227 NSS-kokeen mukaisesti ja työssä käytettiin VTT:n Weiss Umwelttechnik GmbH SC 1000 suolasumukammiota. Kammion lämpötila oli 35 °C ja sumutteena käytettiin 5 %:sta natriumkloridia. Näytteet pantiin suolasumukokeeseen sellaisenaan eli niihin ei tehty naarmuja eikä näytteitä suojattu reunoista. Näytteet asetettiin muoviseen näytetelineeseen, jossa näytteet olivat standardin mukaisesti testattava pinta ylöspäin noin 20 asteen kulmassa pystytasoon nähden. Tutkittavia näytteitä oli 15 kappaletta ja näytteiden alustamateriaalit olivat EN 1.4016, EN 1.4301 ja CW024A. Jokaisesta materiaalista oli käsittelemätön ja pinnoittamaton referenssinäyte ja loput 12 näytettä olivat eri menetelmillä esikäsittelyjä pinnoitettuja näytteitä. Näytteiden esikäsittelyt olivat kemiallinen esikäsittely, CO₂-puhdistus (3 ja 7 bar) ja PET-käsittely (1, 3 ja 5 min). Kaikista materiaaleista ei tutkittu kaikilla esikäsittelyparametreilla käsiteltyjä näytteitä.

Suolasumukokeessa olevat näytteet tarkistettiin ja arvioitiin silmämääräisesti 2, 4, 24, 48 ja 72 tunnin kuluttua kokeen aloittamisesta. 96 tunnin kuluttua kuparinäytteet (CW024A) otettiin pois kammioista, koska niiden pinta oli tuolloin jo täysin syöpynyt. Teräsnäytteiden (EN 1.4016 ja EN 1.4301) osalta koetta jatkettiin ja ne otettiin pois suolasumukammioista 168 tunnin kuluttua. Kammioista otetut näytteet huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin. Sen jälkeen teräsnäytteille tehtiin kontaktikulmamittaukset, jotta saatiin selville, miten suolasumukoe vaikutti pinnoitteen hydrofobisuuteen. Lopuksi näytteiden adheesio-ominaisuuksia tutkittiin teippitestillä, jotta saatiin selville, miten suolasumukoe vaikutti pinnoitteen adheesioon.

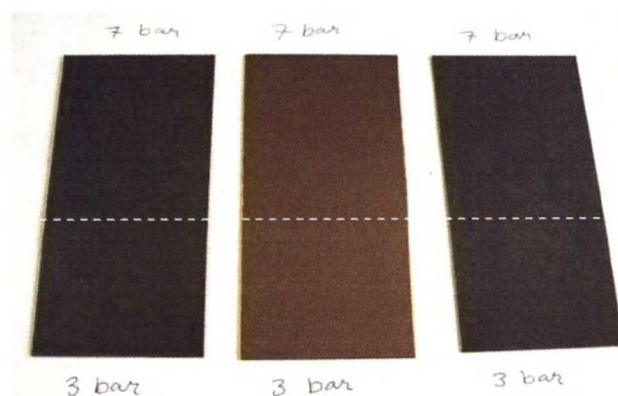
7 Koetulokset

7.1 Esikäsiteltyjen ja pinnoitettujen näytteiden silmämääräinen tarkastelu

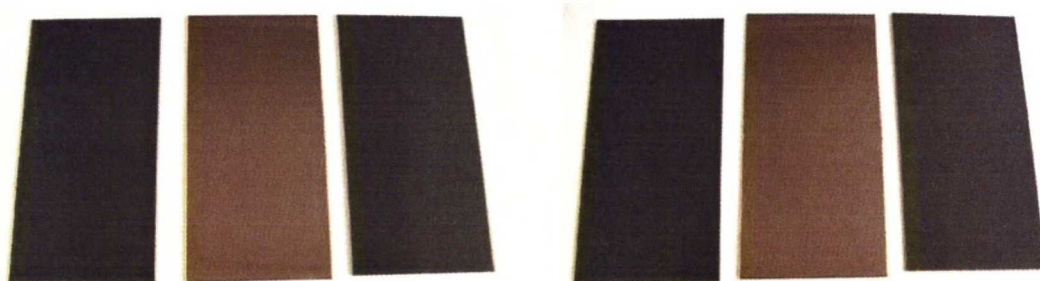
Kuvissa 29-34 on esitetty esikäsiteltyjä ja pinnoitettuja kappalenäytteitä teräksistä EN 1.4016 ja EN 1.4301 sekä kuparista CW024A. Kuvassa 35 on esikäsiteltyä ja pinnoitettua CW008A -kuparinauhaa sekä EN 1.4301 -teräsnauhaa. Kuvan vasemmalla puolella on esikäsitellyt näytteet ja oikealla puolella pinnoitetut näytteet, paitsi CO₂-puhdistetut näytteet puhalluspaineilla 3 ja 7 bar on esitetty kuvassa 30 ja kuvassa 31 on esitetty molemmilla puhalluspaineilla pinnoitetut näytteet. Pinnoitetuissa näytteissä oleva sooli-geeli -pinnoite on ohut ja läpinäkyvä, joten pinnoite ei muuta merkittävästi näytteen ulkonäköä. Pinnoitettu näyte näyttää hieman mattapintaiselta verrattuna esikäsiteltyyn näytteeseen ja tämä on huomattavissa erityisesti PET-käsitellyissä teräsnäytteissä, koska PET-käsitellyt teräsnäytteet ovat hyvin kiiltäviä. Pinnoite näyttää kaikissa näytteissä hyvin tasaiselta esikäsitelystä riippumatta.



Kuva 29: Vasemmalla olevassa kuvassa kemiallisesti esikäsitellyt EN 1.4301-, CW024A-, EN 1.4016 -kappalenäytteet. Oikealla olevassa kuvassa kemiallisesti esikäsitellyt ja sooli-geeli -pinnoitetut EN 1.4301-, CW024A- ja EN 1.4016 -kappalenäytteet.

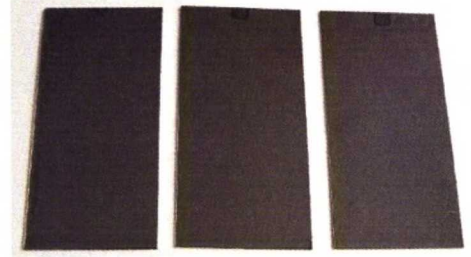
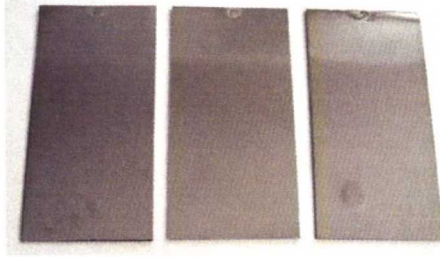


Kuva 30: CO₂-puhdistetut EN 1.4301-, CW024A- ja EN 1.4016 -kappalenäytteet. Näytteiden yläosassa käytetty puhalluspaine on 7 bar ja alaosassa 3 bar.

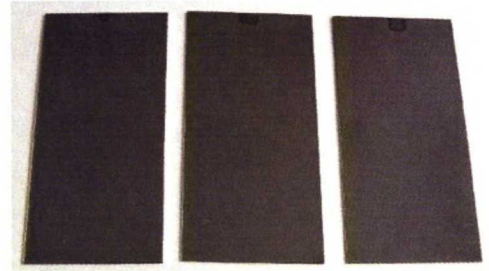
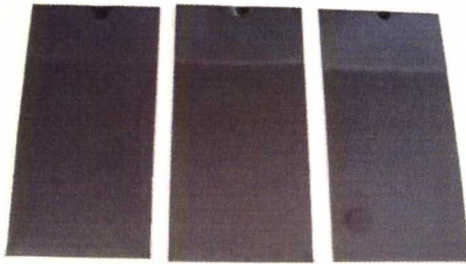


Kuva 31: Vasemmalla olevassa kuvassa puhalluspaineella 3 bar CO₂-puhdistetut ja sooli-geeli -pinnoitetut EN 1.4301-, CW024A-, EN 1.4016 -kappalenäytteet. Oikealla olevassa kuvassa puhalluspaineella 7 bar CO₂-puhdistetut ja sooli-geeli -pinnoitetut EN 1.4301-, CW024A- ja EN 1.4016 -kappalenäytteet.

Kuvista 32 ja 33 nähdään, että PET-käsitellyt teräsnäytteet ovat hyvin kiiltäviä. Jo yhden minuutin käsittelyllä näytteiden pinnat tulevat kiiltäviksi, mutta viiden minuutin käsittelyssä olleet näytteet ovat täysin peilikiiltäviä. Pinnan kiillossa ei oikeastaan ole eroa austeniittisten ja ferriittisten ruostumattomien teräsnäytteiden välillä viiden minuutin käsittelyssä, mutta yhden minuutin käsittelyssä austeniittiset EN 1.4301-teräsnäytteet ovat ehkä hieman kiiltävämpiä kuin ferriittiset EN 1.4016-teräsnäytteet.

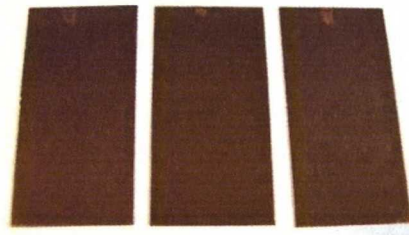


Kuva 32: Vasemmalla olevassa kuvassa 1, 3 ja 5 min ajan PET-käsitellyt austeniittiset EN 1.4301 -kappalenäytteet. Oikealla olevassa kuvassa 1, 3 ja 5 min ajan PET-käsitellyt ja sooli-geeli -pinnoitetut EN 1.4301 -kappalenäytteet.



Kuva 33: Vasemmalla olevassa kuvassa 1, 3 ja 5 min ajan PET-käsitellyt ferriittiset EN 1.4016 -kappalenäytteet. Oikealla olevassa kuvassa 1, 3 ja 5 min ajan PET-käsitellyt ja sooli-geeli -pinnoitetut EN 1.4016 -kappalenäytteet.

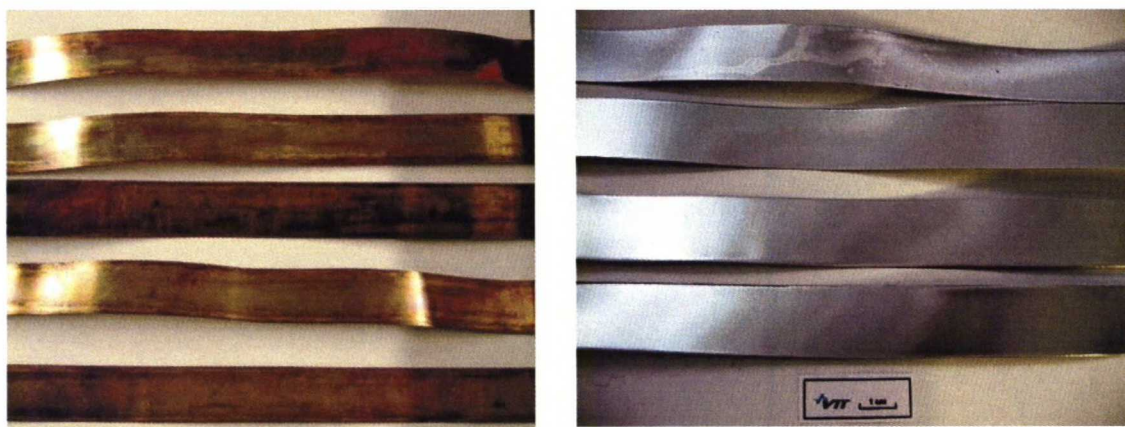
Kuvasta 34 nähdään, että kuparinäytteiden pinta hapettuu voimakkaasti PET-käsittelyssä. Hapettuminen alkaa välittömästi käsittelyn jälkeen, eikä käsittelyajalla ole siihen vaikutusta. Oikealla olevat näytteet pinnoitettiin mahdollisimman pian PET-käsittelyn jälkeen. Näytteiden pinnalla suihkutettiin hieman etanolia PET-käsittelyn jälkeen, jos näytteet joutuivat odottamaan hetken pinnoittamista, jolloin saatiin hieman estettyä pinnan hapettumista.



Kuva 34: Vasemmalla olevassa kuvassa 1, 3 ja 5 min ajan PET-käsitellyt CW024A -kappalenäytteet. Oikealla olevassa kuvassa 1, 3 ja 5 min ajan PET-käsitellyt ja sooli-geeli -pinnoitetut CW024A -kappalenäytteet.

Kuvia 34 ja 35 vertailemalla nähdään, että PET-käsitelty kuparinauhan pinta on voimakkaammin hapettunut kuin PET-käsiteltyjen kuparinäytteiden pinta. Kuparinauhan vetonopeudella ei myöskään ole vaikutusta pinnan hapettumisen voimakkuuteen. Nauhan hapettuminen on kappalenäytteitä voimakkaampaa, koska koko nauhan pituus pitää käsitellä PET-laitteistossa ennen kuin nauha voidaan ottaa pois laitteistosta, huuhdella ja pinnoittaa. Tällöin nauha hapettuu kauemmin kuin kappalenäytteet.

Kuvasta 35 nähdään, että PET-käsitellyn ja pinnoitetun austeniittisen EN 1.4301-teräsnauhan ulkonäkö on erittäin hyvä. Kiiltävin nauhan pinta ja siistein pinnoite on alinna olevassa nauhassa, jonka käsittelyssä käytettiin hitainta vetonopeutta 62,5 mm/min. Kuvan 35 oikealla puolella ylinnä on pinnoitettu esikäsittelemätön referenssinauha. Kuvasta nähdään, että nauhan pinta ei ole yhtä kiiltävä ja tasainen kuin PET-käsitellyissä teräsnauhissa, ja myös pinnoite on levittynyt epätasaisesti nauhan pinnalle.



Kuva 35: Vasemmalla olevassa kuvassa vetonopeuksilla 125 - 375 mm/min PET-käsiteltyjä CW008A -kuparinauhoja. Kuparinauha oksidoitui voimakkaasti välittömästi käsittelyn jälkeen, eikä vetonopeudella ollut vaikutusta oksidoitumiseen. Oikealla olevassa kuvassa sooli-geeli -pinnoitettu EN 1.4301 -referenssinauha ja vetonopeuksilla 62,5 - 125 mm/min PET-käsiteltyjä ja sooli-geeli -pinnoitettuja EN 1.4301-teräsnauhvoja. Referenssinauha kuvassa ylinnä ja parhaiten kiillottunut nauha alinna (vetonopeus 62,5 mm/min).

7.2 Pinnankarheusmittaukset

Taulukkoon 2 on koottu kuparinauhan CW008A pinnankarheusmittaustulokset. Tulokset ovat viiden mittauksen keskiarvoja, mutta tulokset ovat kuitenkin vain suuntaa-antavia, koska mittaukset on tehty vain yhdestä kohdasta nauhaa käyttäen 0,8 mm:n mittausmatkaa. R_a tarkoittaa pinnankarheuden aritmeettista keskiarvoa, R_z (DIN) tarkoittaa keskiarvoa korkeimman huipun ja matalimman laakson välisestä etäisyydestä kullakin mittausmatkalla. R_{max} tarkoittaa profiilin maksimikorkeutta. Pinnankarheus mitattiin nauhasta sekä poikittain että pitkittäin.

Taulukko 2: Kuparinauhan CW008A pinnankarheusmittaustulokset.

Nauha	Nopeus v Mm/min	R_a		R_z (DIN)		R_{max}	
		→ μm	↑ Mm	→ μm	↑ Mm	→ μm	↑ Mm
Referenssi	-	0,25	0,22	2,16	1,68	3,04	2,29
1	125	0,13	0,22	1,05	1,66	1,65	2,07
2	187,5	0,16	0,96	1,45	1,11	2,33	5,67
3	250	0,17	0,32	1,42	2,78	1,84	3,97
4	312,5	0,19	0,35	1,48	2,52	2,11	3,85
5	375	0,23	0,35	1,85	2,35	2,46	2,86

Kuten taulukon 2 tuloksista nähdään, PET-käsittely tasoitti kuparinauhan pintaa vain vähän. Nauhan vetonopeuden muutoksella ei ollut kovin suurta vaikutusta pinnankarheuteen, koska käsittelemätön referenssinauha oli hyvin sileää. Hitaimmalla vetonopeudella eli 125 mm/min vedetty nauha 1 on kaikkein silein, koska sille mitattu pinnankarheus on kaikkein pienin. Nauhan 2 tulos pitkittäinen R_a -tulos on poikkeuksellisen suuri verrattuna muiden nauhojen tuloksiin. Kyseinen tulos on todennäköisesti mittausvirhe.

Taulukkoon 3 on koottu teräsnauhan EN 1.4301 pinnankarheusmittaustulokset. Tulokset ovat jälleen viiden mittauksen keskiarvoja, ja samoin kuin edellä tulokset ovat lähinnä suuntaa-antavia, koska mittaukset on tehty vain yhdestä kohdasta nauhaa. Mittaukset tehtiin nauhasta sekä poikittain että pitkittäin.

Taulukko 3: Teräsnauhan EN 1.4301 pinnankarheusmittaustulokset.

Nauha	Nopeus v Mm/min	R _a		R _z (DIN)		R _{max}	
		→ μm	↑ μm	→ μm	↑ Mm	→ μm	↑ Mm
Referenssi	-	1,11	1,10	5,23	5,29	6,50	6,43
1	125	1,12	1,07	5,09	5,32	6,47	6,67
2	187,5	1,00	1,02	4,78	5,06	5,24	5,48
3	250	1,11	1,36	4,83	6,75	5,95	7,63
4	312,5	0,95	1,14	4,24	4,92	5,06	5,65
5	375	1,02	1,19	5,23	5,57	6,43	6,50
T5	5 min paikallaan	0,64	0,71	3,29	3,37	4,38	3,90
T10	10 min paikallaan	0,51	0,39	2,38	2,19	2,84	2,87
T20	20 min paikallaan	0,25	0,33	1,26	1,82	1,72	2,00

Taulukosta 3 nähdään, että teräsnauhan voimakkaan profiilikuvioinnin vuoksi se on huomattavasti karheempaa kuin kuparinauha. Profiilikuvio on myös vaikuttanut siihen, että käytetyillä vetonopeuksilla ei oikeastaan saatu eroja nauhojen pinnankarheuteen. Myöhemmin tehdyssä vetokokeessa nauhaa ajettiin myös hitaammilla vetonopeuksilla kuin 125 mm/min (nauha 1), mutta niistä ei enää mitattu pinnankarheutta.

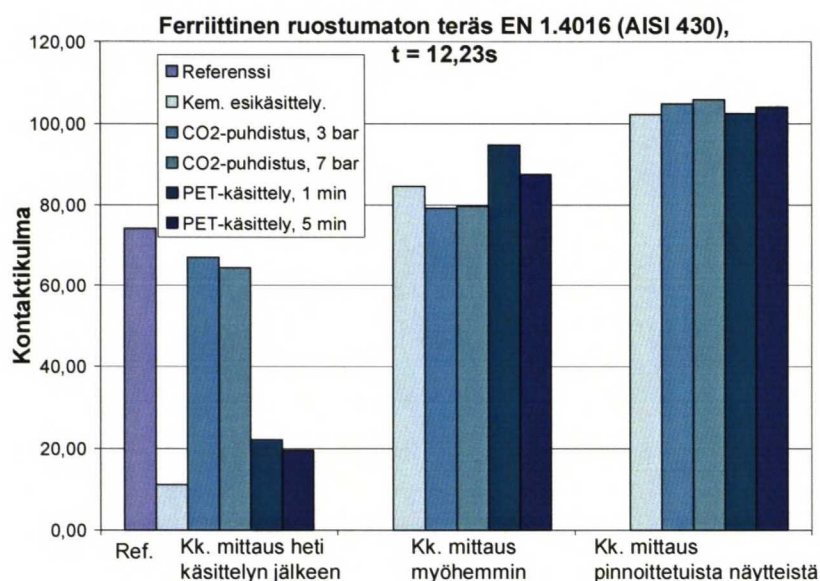
Nauhojen T5, T10 ja T20 pinnankarheudet ovat huomattavasti pienemmät kuin referenssinauhalla ja kaikkein pienin pinnankarheus on nauhalla T20, jota pidettiin paikallaan elektrolyytissä 20 min ajan. Nauhat T5, T10 ja T20 ovat silmännähdessä kiiltävämpiä kuin nauhat 1-5.

7.3 Kontaktikulmamittaukset

Kappalenäytteiden kontaktikulmia mitattiin tislatusella vedellä pinnan kolmesta eri kohdasta aikavälillä 0-25 s ja laskettiin rinnakkaisista tuloksista keskiarvo. Kontaktikulmia mitattiin kaikista tässä työssä tutkituista levyateriaaleista, kullakin esikäsittelyllä käsitellyistä näytteistä sekä pinnoitetuista näytteistä. Lisäksi pinnoitetuista teräsnäytteistä mitattiin kontaktikulma 168 h:n suolasumutestin jälkeen. Mitä pienempi esikäsittelyjen näytteiden kontaktikulmat ovat, sitä puhtaampia ne ovat ja sitä paremmin tislattu vesi leviää näytepinnalle. Ensiksi kontaktikulmat mitattiin referenssi-

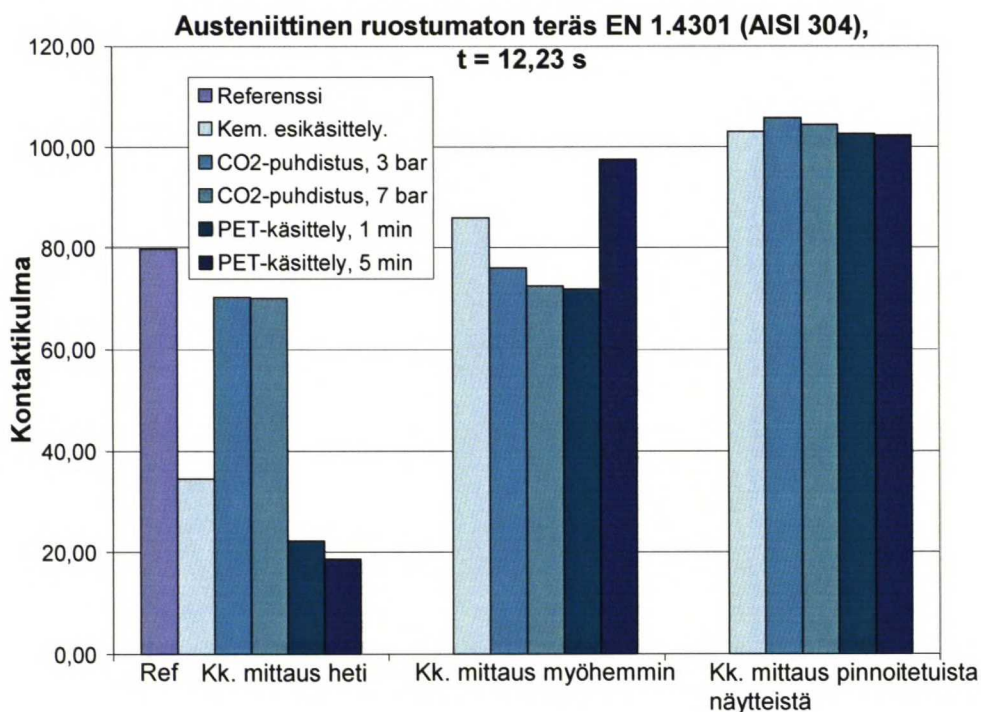
näytteistä ja juuri esikäsitellyistä näytteistä. Esikäsiteltyjen näytteiden mittaukset uusittiin noin 2-4 viikon kuluttua, jotta nähtiin, miten säilytysaika vaikuttaa kontaktikulmamittaustulokseen. Lopuksi kontaktikulmat mitattiin pinnoitetuista näytteistä. Kaikissa pinnoitetuissa näytteissä käytettiin samaa sooli-geeli -pinnoitetta. Mittaustuloksista koottiin kahdeksan kuvaajaa, joissa tulokset on lajiteltu pohjamateriaalin ja esikäsitelyn mukaan. Yhdeksänteen kuvaajaan on koottu pinnoitettujen ruostumattomien terästen mittaustulokset ennen ja jälkeen suolasumutestin. Mittaustulosten hajonta aikavälillä 0-25 s oli melko vähäistä, joten kuvissa on käytetty ajanhetken 12,23 s arvoja. Kuvissa 36-38 tulokset on esitetty pohjamateriaalin mukaan ja kuvissa 39-43 esikäsitelyn mukaan. Lisäksi kuvassa 44 on esitetty pinnoitettujen teräs-näytteiden tulokset ennen ja jälkeen suolasumukokeen.

Kuvasta 36 nähdään, että kemiallinen esikäsitely pienensi ferriittisen ruostumattoman EN 1.4016-teräksen kontaktikulmaa kaikkein parhaiten. CO₂-puhdistus pienensi kontaktikulmaa huonoiten, joskin 7 bar:n käsittely pienensi kontaktikulmaa paremmin kuin 3 bar:n käsittely. Samoin PET-käsittelyssä pidempi käsittelyaika (5 min) pienensi kontaktikulmaa paremmin kuin lyhyempi käsittelyaika (1 min). Kontaktikulmat kasvoivat huomattavasti, kun pintojen puhdistuksesta oli kulunut muutama viikko. PSG21-pinnoite teki kaikista näytteistä hydrofobisia, eikä eri tavoin käsiteltyjen pohjamateriaalien välillä ollut merkittäviä eroja.



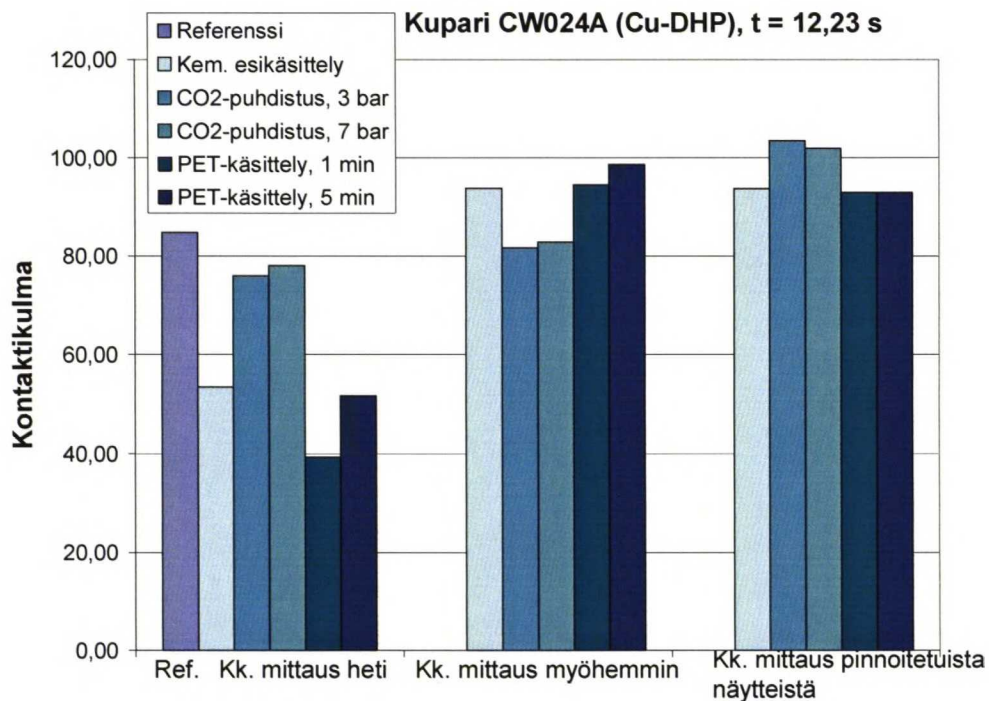
Kuva 36: Kontaktikulmamittaustulokset ajanhetkellä 12,23 s, EN 1.4016.

Kuvasta 37 nähdään, että PET-käsittely pienensi kaikkein parhaiten austeniittisen ruostumattoman EN 1.4301-teräksen kontaktikulmaa. 5 min PET-käsittelyllä saatiin hieman pienempi kontaktikulman arvo kuin 1 min PET-käsittelyllä. CO₂-käsittely pienensi kontaktikulmaa huomattavasti huonommin kuin kemiallinen esikäsittely tai PET-käsittely. Kontaktikulmat suurenivat, kun esikäsiteltyjen näytteiden mittaukset uusittiin myöhemmin. Pinnoitettujen näytteiden kontaktikulmat olivat kaikkein suurimmat.



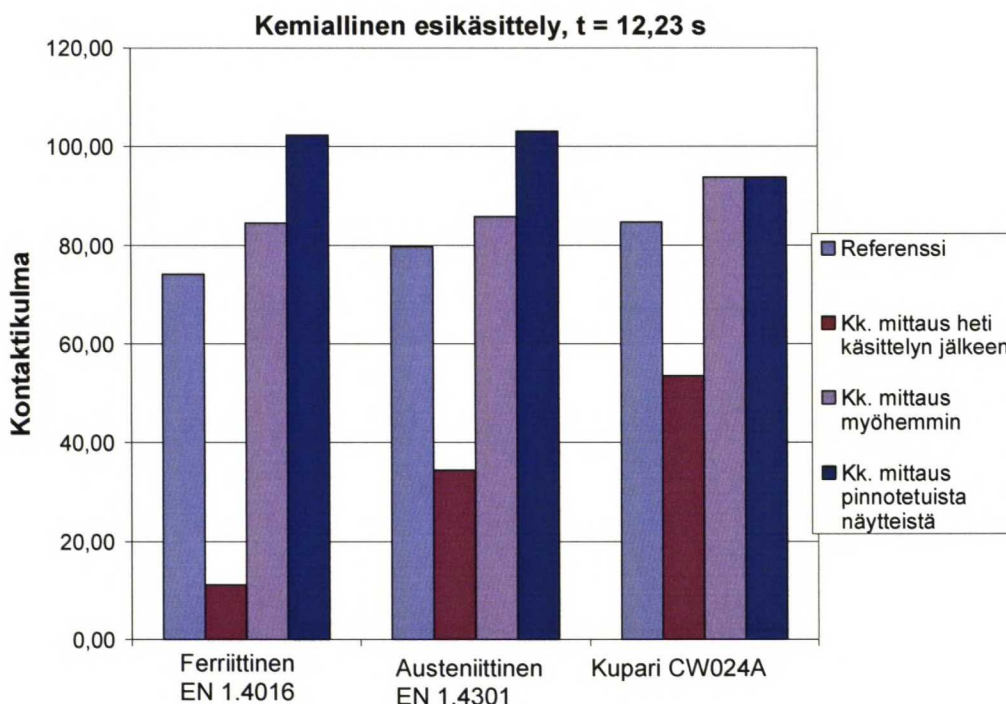
Kuva 37: Kontaktikulmamittaustulokset ajanhetkellä 12,23 s, EN 1.4301.

Kuvasta 38 nähdään, että PET-käsittelyllä saatiin myös kuparille CW024A kaikkein pienimmät kontaktikulman arvot. Poikkeuksellisesti 1 min PET-käsittelyllä saatiin selkeästi pienempi kontaktikulman arvo kuin 5 min PET-käsittelyllä. Myöskään kuparin tapauksessa CO₂-puhdistus ei pienentänyt kontaktikulmaa yhtä hyvin kuin muut käytetyt esikäsitelymenetelmät. Osa myöhemmin mitattujen esikäsiteltyjen näytteiden kontaktikulmista oli suurempia kuin pinnoitettujen näytteiden kontaktikulmat, mutta siihen on todennäköisesti syynä näytteiden eripituiset säilytysajat.



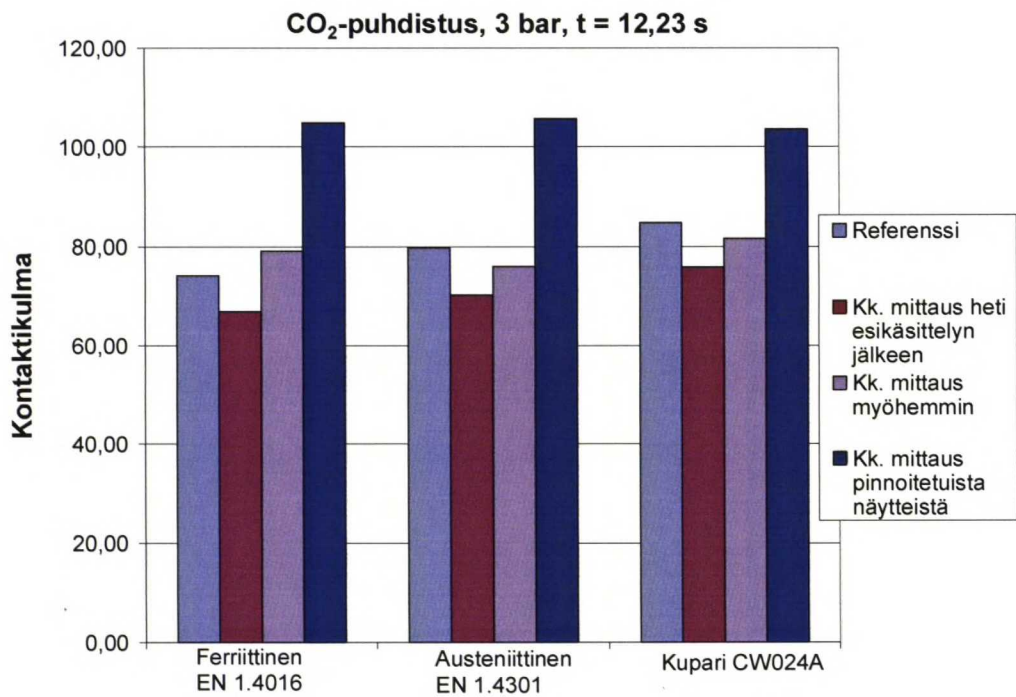
Kuva 38: Kontaktikulmamittauks tulokset ajanhetkellä 12,23 s, CW024A.

Kuvasta 39 nähdään, että kemiallinen esikäsittely sopii kaikkein parhaiten ferriittiselle ruostumattomalle EN 1.4016 -teräkselle ja huonoiten kuparille, koska heti esikäsittelyjen jälkeen mitattu kontaktikulma on EN 1.4016 -teräksellä kaikkein pienin ja kuparilla suurin. Teräksen EN 1.4016 referenssinäytteen ja heti esikäsittelyn jälkeen mitatun kontaktikulman ero on noin 60°, kun kuparilla CW024A vastaava ero on ainoastaan noin 30°. Kaikilla näytteillä kontaktikulmat kasvoivat huomattavasti, kun esikäsittelyjen näytteiden kontaktikulmamittaus uusittiin 2-4 viikon kuluttua. Eripi-tuiset säilytysajat aiheuttivat hajontaa sekä myöhemmin mitattujen että pinnoitettujen näytteiden kontaktikulmiin. Esikäsittely tekee pinnoista hydrofiilisiä ja pinnoitetut näytteet ovat hydrofobisia.

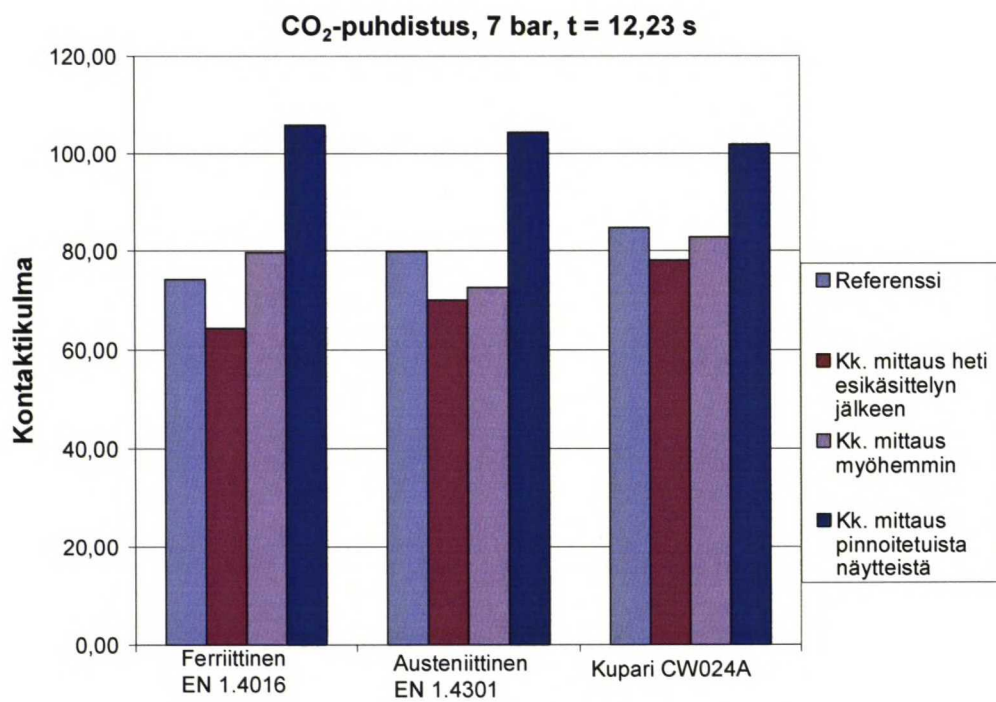


Kuva 39: Kontaktikulmamittauks tulokset ajanhetkellä 12,23 s, kemiallinen esikäsittely.

Kuvista 40 ja 41 nähdään, että CO₂-puhdistus ei pienentänyt näytepintojen kontaktikulmaa yhtä paljon kuin kemiallinen esikäsittely. Kyseisistä kuvista nähdään myös, että kontaktikulmien arvoissa ei ollut kovin suuria muutoksia, vaikka puhalluspainetta kasvatettiin. Parhaiten CO₂-puhdistus pienensi ferriittisen ruostumattoman EN 1.4016 -teräksen kontaktikulmaa kummallakin käytetyllä puhalluspaineella. Kuparin kontaktikulmat jäivät hieman teräsnäytteiden kontaktikulmia suuremmiksi.

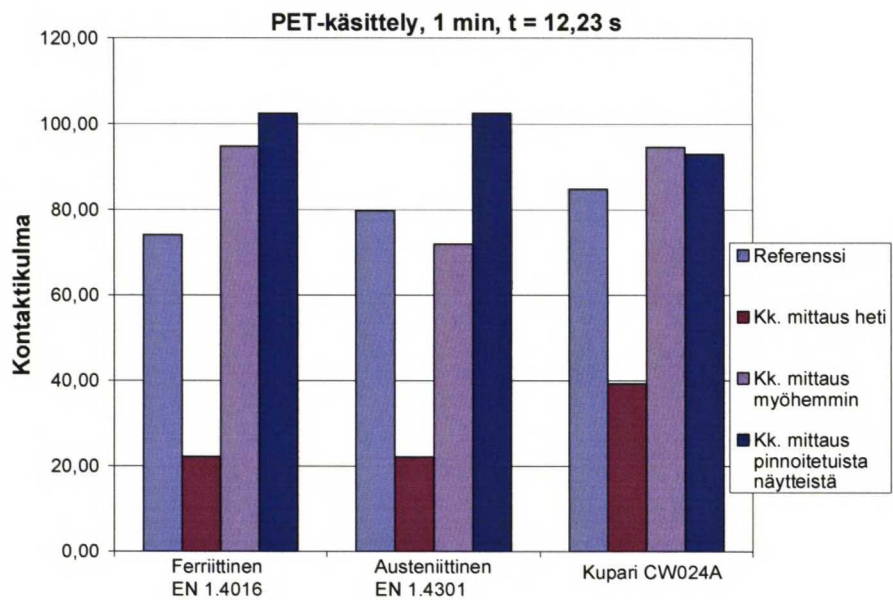


Kuva 40: Kontaktikulmamittauks tulokset ajanhetkellä 12,23 s, CO₂-puhdistus 3 bar.

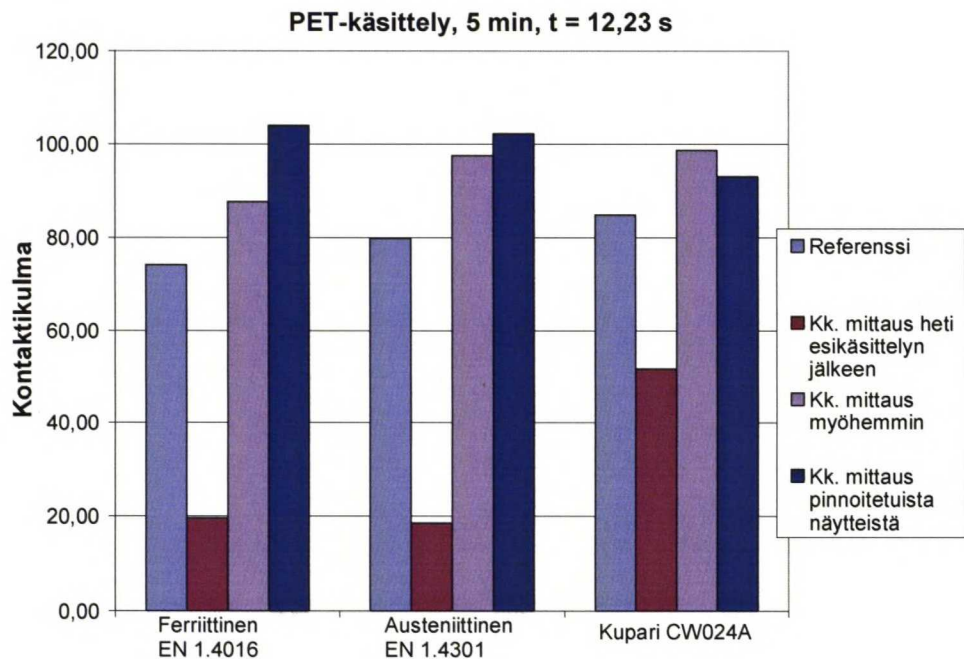


Kuva 41: Kontaktikulmamittauks tulokset ajanhetkellä 12,23 s, CO₂-puhdistus 7 bar.

Kuvista 42 ja 43 nähdään, että PET-käsittely pienentää kaikkein parhaiten terästen EN 1.4016 ja EN 1.4301 kontaktikulmia. Terästen tapauksessa 5 min PET-käsittely pienentää kontaktikulmia hieman paremmin kuin 1 min käsittely, mutta kuparin tapauksessa asia on päinvastoin.

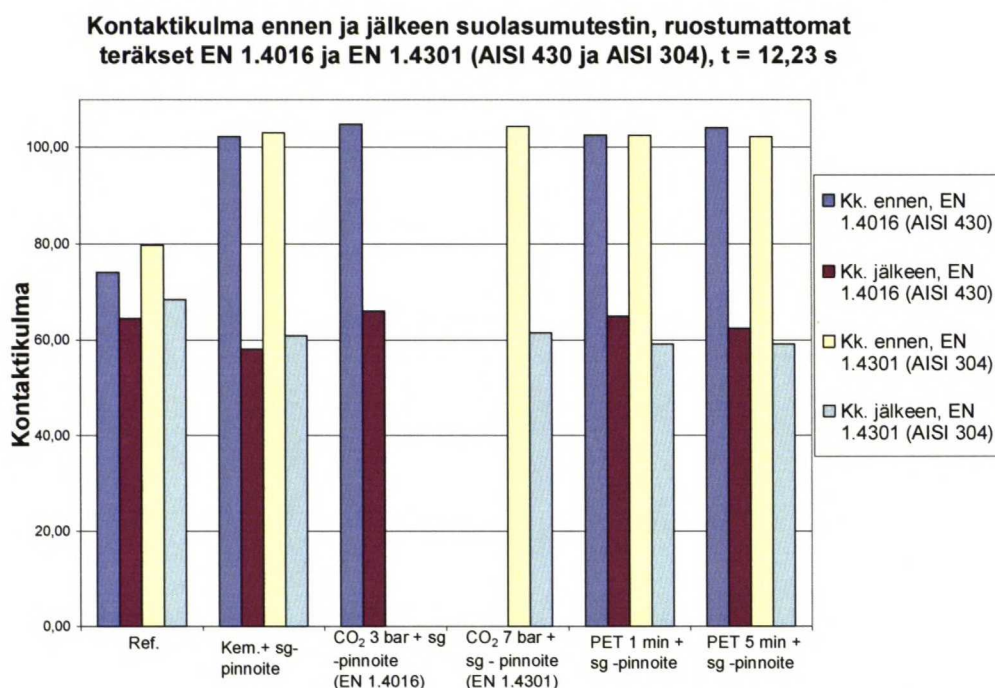


Kuva 42: Kontaktikulmamittaustulokset ajanhetkellä 12,23 s, PET-käsittely 1 min.



Kuva 43: Kontaktikulmamittaustulokset ajanhetkellä 12,23 s, PET-käsittely 5 min.

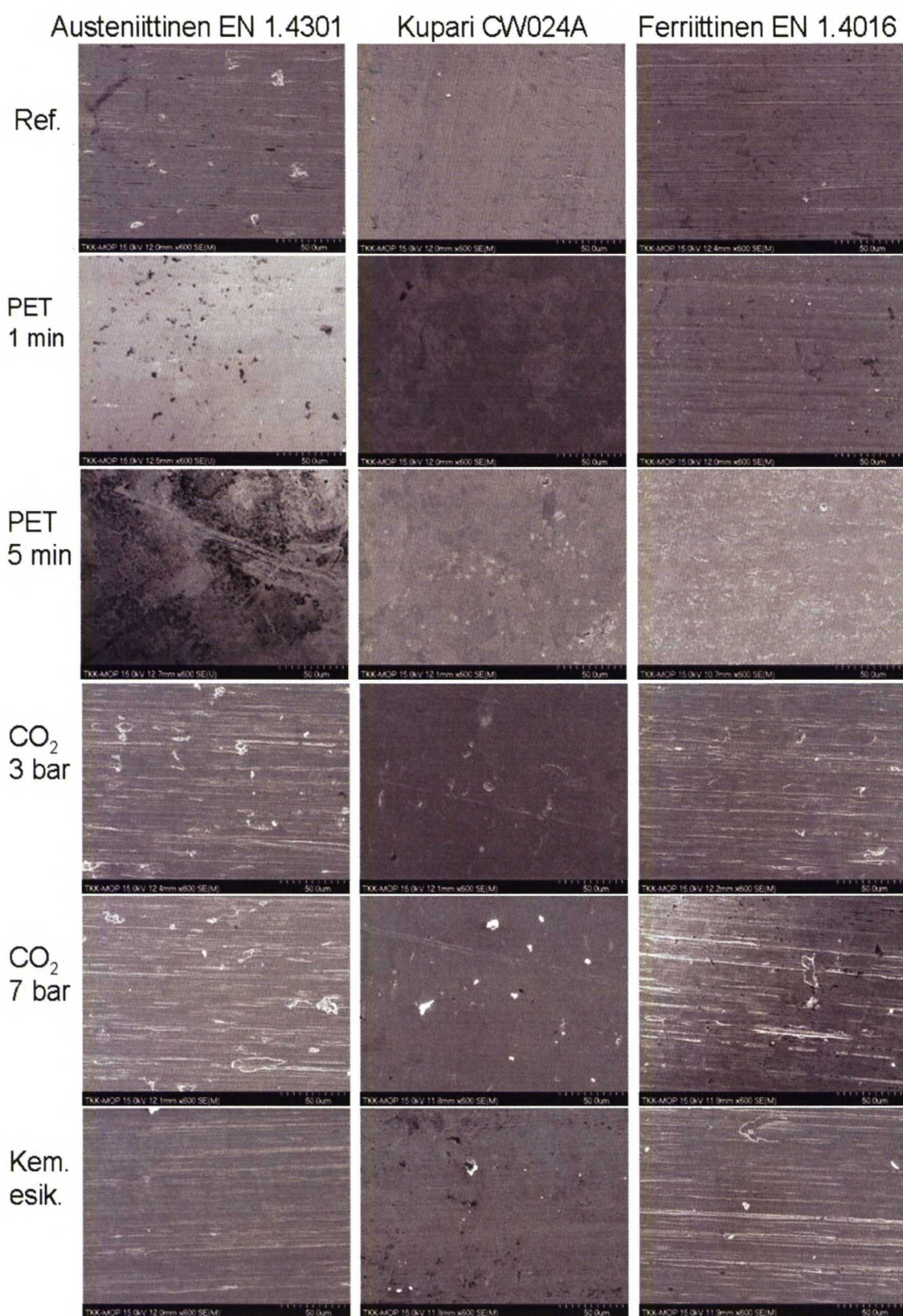
Kuvasta 44 nähdään, että esikäsitteystä riippumatta pinnoitettujen näytteiden kontaktikulma pieneni lähes samaan arvoon 168 h:n neutraalin suolasumutestin jälkeen. Ennen suolasumukoetta pinnoitettujen näytteiden kontaktikulmat olivat noin 95°-105° eli pinta on hydrofobinen, mutta kokeen jälkeen kontaktikulmat olivat enää noin 55°-65° eli pinnan hydrofobisuus on huonontunut erittäin paljon, ja se on lähes samaa tasoa kuin pinnoittamattomilla referenssinäytteillä. Pinnoitteen hydrofobisuuden huonontuminen ei johdu esikäsitteystä, vaan pinnoitteen vanhenemisesta suolasumukokeessa.



Kuva 44: Kontaktikulmamittaustulokset ajanhetkellä 12,23 s: pinnoitetut EN 1.4016 ja EN 1.4301, ennen ja jälkeen suolasumutestin (NSS, 168 h).

7.4 SEM-tulokset

Kuvassa 45 on esitetty SEM-mikroskooppikuvat esikäsitellyistä kappalenäytteistä sekä referenssinäytteistä teräksistä EN 1.4301 ja EN 1.4016 sekä kuparista CW024A. SEM-kuvat jatkuvatoimisesti PET-käsitellyistä austeniittisesta EN 1.4301-teräsnauhasta on esitetty kuvassa 46, ja vastaavat kuvat kuparinauhasta CW008A on esitetty kuvassa 47. Kaikki kuvat on SEM-pintanäytteistä.



Kuva 45: SEM-mikroskooppikuvat referenssinäytteistä ja esikäsitellyistä näytteistä.

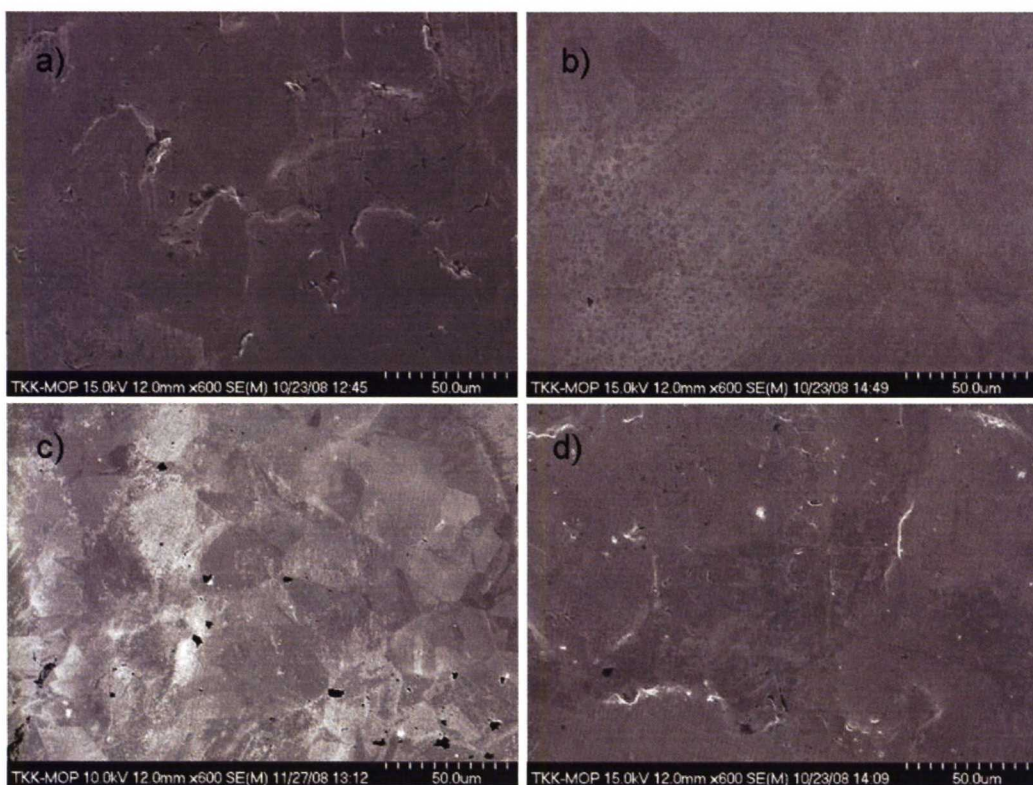
Kuten kuvasta 45 nähdään, kemiallisella esikäsittelyllä, CO₂-puhdistuksella ja PET-käsittelyillä saadaan hieman toisistaan poikkeavat pinnat. Terästen pinta on harjattu, joten poikittaiset harjausjäljet näkyvät selkeästi referenssinäytteissä. PET-käsittely puhdisti ja tasoitti teräsnäytteiden pintaa kaikkein parhaiten. Austeniittisella EN 1.4301-teräksellä näytteen pintaprofiili on hävinnyt jo yhden minuutin PET-käsittelyssä, viiden minuutin käsittelyssä raerajoja on tullut näkyviin, kun näytepinta on syöpynt jonkin verran. Ferriittisen EN 1.4016 -teräksen tapauksessa pintaprofiili ei ole hävinnyt vielä yhden minuutin PET-käsittelyssä, mutta viiden minuutin käsittelyssä pintaprofiili on hävinnyt. Eri puolilta näytettä otettujen EDS-analyysien perusteella näytteen kemiallisessa koostumuksessa ei ollut kovin suurta vaihtelua. Ainoastaan austeniittisissa EN 1.4301 PET 1 min ja PET 5 min näytteissä näkyvissä tummissa kohdissa hiilipitoisuus oli suurempi kuin muissa kohdissa näytepintaa.

Referenssikuparinäytteen pinta oli tasaisempi kuin referenssiteräsnäytteissä, joten kuparinäytteissä ei ollut niin paljon eroja eri esikäsittelyjen välillä. Myös kuparinäytteillä PET-käsittely puhdisti ja tasoitti näytteen pintaa kaikkein parhaiten, eivätkä yhden ja viiden minuutin ajan käsitellyt näytteet eronneet kovin paljon toisistaan. PET-käsitellyt kuparinäytteet alkoivat hapettua välittömästi käsittelyn jälkeen, joten EDS-analyysillä havaittiin SEM-näytteissä jonkin verran happea. Käsittelyajalla ei ollut vaikutusta hapettumisen voimakkuuteen.

CO₂-käsitellyissä teräsnäytteissä pintaprofiili on voimakkaasti näkyvissä, eikä puhalluspaineen muutos oikeastaan aiheuttanut eroa näytteen pintaan puhalluspaineen ollessa 3 ja 7 bar. Myöskään puhalluspaineen muutos ei aiheuttanut eroa kuparinäytteiden pintaan. EDS-analyysien perusteella CO₂-käsittely oli jättänyt kaikkien näytteiden pintaan jonkin verran hiiltä ja joitakin likapartikkeleita.

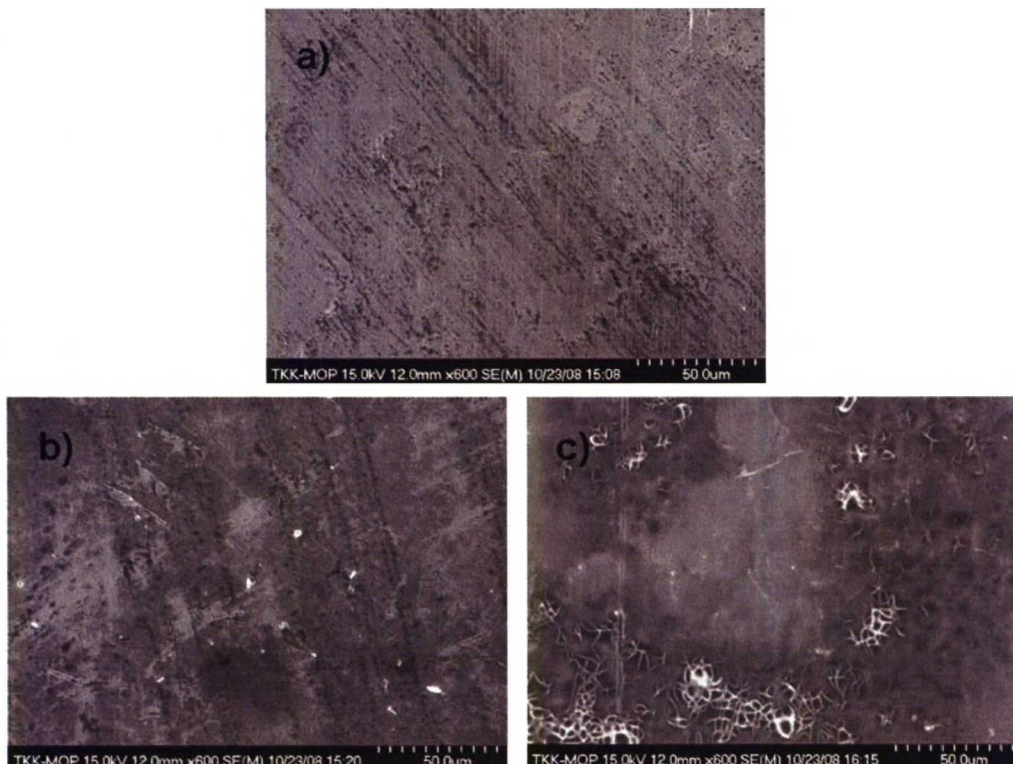
Myös kemiallisesti esikäsitellyissä näytteissä pintaprofiili oli havaittavissa, muttei kuitenkaan aivan yhtä voimakkaana kuin CO₂-käsitellyissä näytteissä. Kemiallisesti esikäsitellyn kuparinäytteen pinnalle oli jäänyt hieman likaa, ja se saattoi johtua huolimattomasta huuhtelusta.

Kuvassa 46 on esitetty SEM-kuvat käsittelemättömästä referenssiteräsnauhasta sekä kolmesta PET-käsitellystä nauhasta. Kaikki kuvat ovat pintanäytteistä, ja mittajanan pituus kuvissa on 50 µm. Referenssinauhan (kuva 46 a) pinnassa nähdään epätasaisuuksia, jotka ovat tasoittuneet sitä enemmän, mitä kauemmin nauhaa on käsitelty PET-esikäsitellyssä. Koska austeniittisen EN 1.4301-teräsnauhan pinta oli huomattavasti profiloituneempi kuin samasta materiaalista valmistetuissa kappalenäytteissä, nauhaa ei saatu jatkuvatoimisella PET-käsittelyllä yhtä kiiltäväksi kuin viiden minuutin PET-prosessimenetelmällä. Kuvassa b olevan nauhan pinta oli kaikkein tasaisin kuvassa 46 esitetyistä nauhoista. Kyseistä T20-nauhaa pidettiin elektrolyytissä paikallaan 20 min ajan, mutta siltikään nauhan pinnasta ei saatu aivan yhtä kiiltävää kuin PET 5 min -käsitellyn kappalenäytteen pinnasta. Kuvassa 46 c esitetty nauhan pinta oli vedetty hitaimmalla vetonopeudella 62,5 mm/min, ja kyseisellä vetonopeudella saatu nauha oli kaikkein tasaisin jatkuvatoimisesti PET-käsitellyistä nauhoista. Pinnan tummissa kohdissa hiilipitoisuus oli EDS-analyysin mukaan suurempi kuin muissa kohdissa näytettä. Kuvassa 46 d oleva nauha käsiteltiin suurimmalla vetonopeudella 375 mm/min. Nauhan pinta on vain hieman tasaisempi kuin referenssinauha, mutta huomattavasti epätasaisempi kuin nauha kuvassa c. Hitaimmalla vetonopeudella saadaan tasaisin nauhan pinta, koska tällöin nauhan käsittelyaika elektrolyytissä on pidempi kuin suuremmilla vetonopeuksilla. Hitailta vetonopeuksilla nauhan pinnassa tapahtuu jonkin verran samanlaista pinnan syöpymistä kuin austeniittisessä EN 1.4301 PET 5 min -kappalenäytteessä, jolloin pinnan raerakenne alkaa tulla näkyviin. Käsittelyaika vetonopeudella 62,5 mm/min oli noin 8 min ja vetonopeudella 375 mm/min noin 1 min, kun nauhaa käsiteltiin noin 0,5 m.



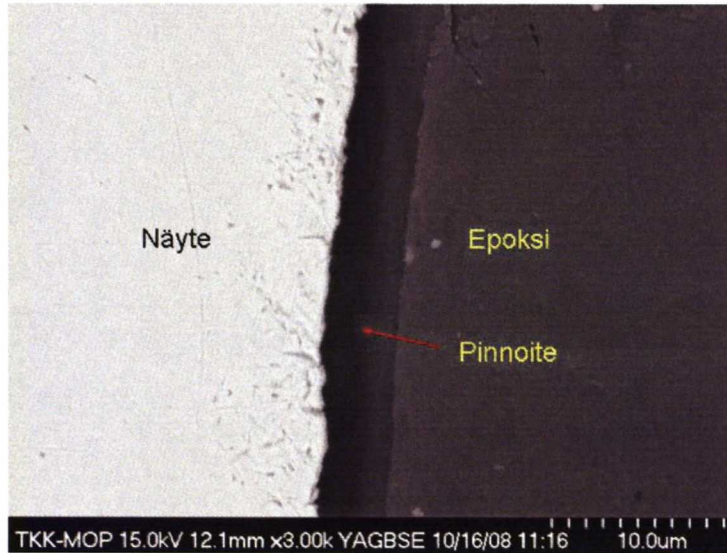
Kuva 46: SEM-mikroskooppikuvat PET-käsitellyistä austeniittisesta EN 1.4301-teräsnauhasta: a) käsittelemätön referenssinauha, b) nauha T20, joka oli paikallaan elektrolyytissä 20 min, c) hitaimmalla vetonopeudella 62,5 mm/min käsitelty nauha, d) suurimmalla vetonopeudella 375 mm/min käsitelty nauha. Mittajanan pituus kuvissa 50 µm.

Silmämääräisesti tarkasteltuna jatkuvatoimisesti eri vetonopeuksilla PET-käsitellyissä kuparinauhon kiilloissa ei ollut eroja, koska nauhojen pinta oli niin hapettunut, ja käsittelemätön referenssikuparinauha oli hyvin sileää. Kuitenkin kuvan 47 SEM-kuvista nähdään, että hitaimmalla vetonopeudella 125 mm/min PET-käsitellyn nauhan pinta (kuva b) on sileämpää kuin referenssinauha (kuva a). Suurimmalla vetonopeudella 375 mm/min käsitelty nauha (kuva c) ei ollut yhtä sileää kuin vetonopeudella 125 mm/min käsitelty nauha. Kuvan c nauhan pinnassa oli myös kuparioksidia. Kaikissa nauhoissa oli pinnalla kuparioksidia, ja hapettuminen ei ollut vetonopeudesta riippuvaa. Käsittelyaika vetonopeudella 125 mm/min oli noin 4 min ja vetonopeudella 375 mm/min noin 1 min, kun nauhaa käsiteltiin noin 0,5 m.



Kuva 47: SEM-mikroskooppikuvat PET-käsitellystä CW008A-kuparinauhasta: a) käsittelemättömän referenssinauha, b) hitaimmalla vetonopeudella 125 mm/min käsitelty nauha, d) suurimmalla vetonopeudella 375 mm/min käsitelty nauha, näytteen pintaan muodostunut jonkin verran kuparioksidia. Mittajanan pituus kuvissa 50 µm.

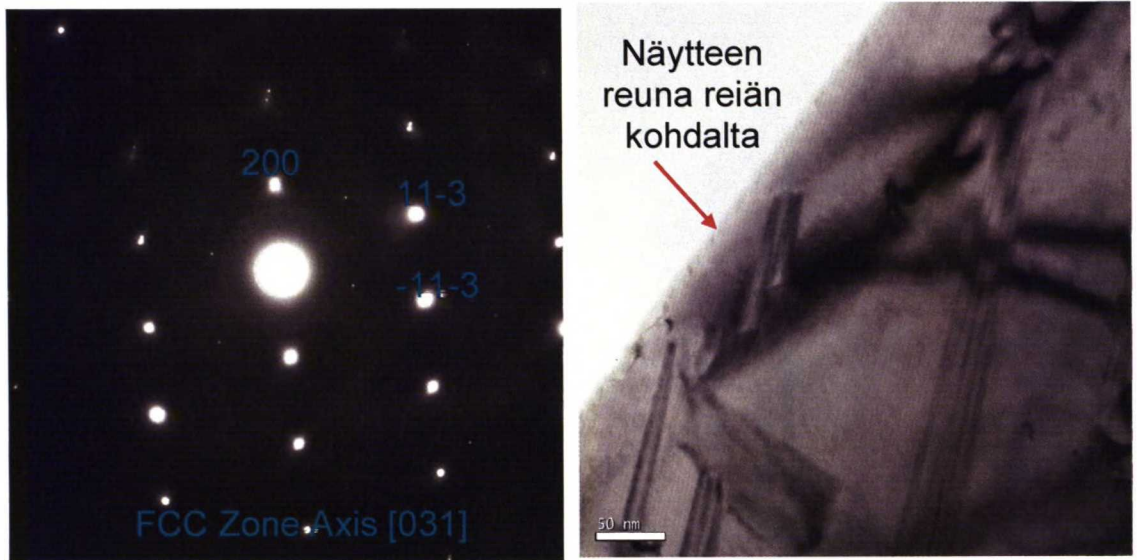
Sekä pinnoitetuista että eri menetelmillä esikäsitellyistä EN 1.4301, EN 1.4016 ja CW024A -kappalenäytteistä tehtiin poikkileikkausnäytteitä SEM-tarkastelua varten, mutta pinnoitetuista näytteistä ei saatu muuta selville kuin että pinnoitteen paksuus oli noin 3-5 µm (kts. kuva 48). Kuvassa 48 on esitetty pinnoitettu EN 1.4301 PET 1 min -poikkileikkausnäyte, jossa pinnoitekerros on merkitty punaisella nuolella. Kuvan 48 pinnoitekerroksen paksuus on noin 4 µm. Koska esikäsitelyt vaikuttivat näytteissä korkeintaan parinkymmenen nanometrin syvyyteen, SEM:n erotuskyky ei riittänyt aivan näytteiden pintakerrosten tarkasteluun.



Kuva 48: SEM-mikroskooppikuva EN 1.4301 PET 1 min -poikkileikkausnäytteestä. Pinnoitekerros on merkitty punaisella nuolella ja mittajanan pituus on 10 µm.

7.5 TEM-tulokset

Kuvassa 49 on esitetty diffraktiokuva ja TEM-kuva austeniittisen EN 1.4301 PET 5 min -teräsnäytteen ikkunamenetelmällä valmistetusta TEM-näytteestä. TEM-näytettä ohennettiin näytteen taustapuolelta pintaan päin, kun näytteen pinnassa olevaa kromioksidikerrosta yritettiin saada näkyviin. Valitettavasti PET 5 min -näytteen pinnalla oleva kromioksidikerros on kuitenkin niin ohut, että sitä ei voitu havaita vaaleataustakuvassa (kuva 49 oikealla, mittajana 50 nm). TEM-kuvasta voidaan tarkastella siis ainoastaan näytteen perusmateriaalia eikä pintarakennetta. Viivamaiset alueet ovat pinousvikoja. Tummat, epäsäännöllisen muotoiset alueet eivät johdu näytteen rakenteesta, vaan ne ovat jonkinlaisia TEM-tarkastelussa kuvaan tulleita heijastumia. Mitä vaaleammalta perusmateriaali näyttää kuvassa, sitä ohuempi näyte on kyseisestä kohdasta. TEM-kuvan tummissa kohdissa näyte on paksu. TEM-kuvassa näytteessä olevan reiän kohdalla näyttää olevan hieman erisävyinen kerros, joka on vain näytteen reunapaksuudesta aiheutuva efekti. Diffraktiokuvasta vasemmalla nähdään materiaalin hilapisteet ja kidesuunta, jotka ovat tyypilliset austeniittiselle eli pkk-hilaiselle materiaalille.



Kuva 49: Vasemmalla diffraktiokuva austeniittisesta EN 1.4301 PET 5 min -teräsnäytteestä, ja oikealla TEM-kuva austeniittisesta EN 1.4301 PET 5 min -teräsnäytteestä, mittajana 50 nm.

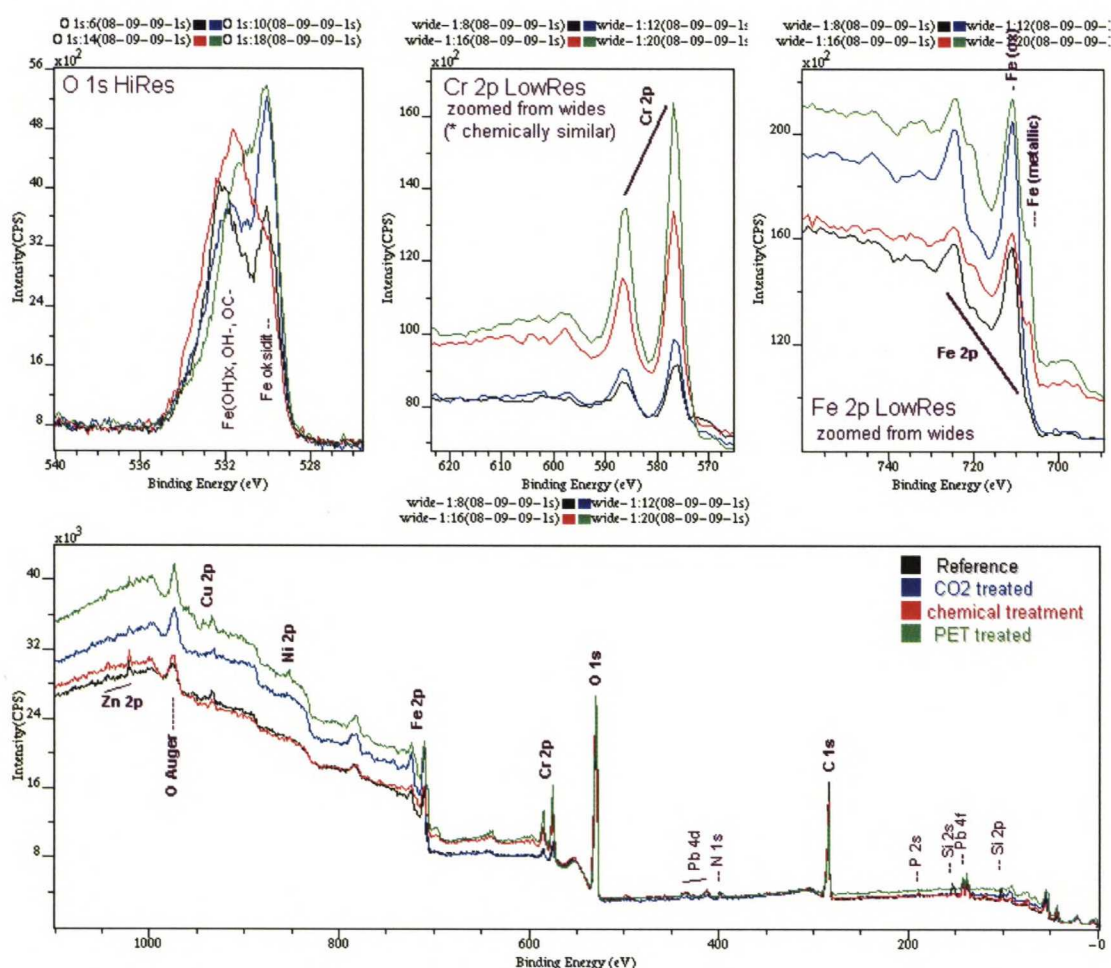
Myös ferriittisistä EN 1.4016 PET 5 min -teräsnäytteistä valmistettiin ikkunamennetelmällä TEM-näyte, mutta siitäkään ei pystytty erottamaan näytteen pinnalla olevaa kromioksidikerrosta, ja siten tutkimaan näytteen pintarakennetta. Ferriittisistä TEM-näytteistä otettiin kemiallisia analyysejä useista kohdista perusainetta, mutta niissä ei juuri ollut muutoksia keskenään.

Sekä austeniittisista EN 1.4301- että ferriittisistä EN 1.4016 -teräsnäytteistä, jotka oli esikäsitelty PET-panosprosessissa, valmistettiin poikkileikkaus-TEM-näytteitä (*cross-section TEM-sample*). Niistäkään ei onnistuttu saamaan näytteiden kromioksidikerrosta ja pintarakennetta kunnolla näkyviin, koska näytteet olivat liian paksuja tarkasteltavan pintakerroksen kohdalla.

7.6 ESCA-tulokset

Austeniittiselle EN 1.4301 ja kupari CW024A näytteille tehtyt ESCA-mittaukset olivat teknisesti onnistuneet. Näytteet mitattiin 2 - 3 pisteestä. Teräsnäytteistä mitattiin pidennetyt laajan energia-alueen spektrit (wide-ajot), koska alkuaineita oli liikaa HiRes -alueisiin eli korkean resoluution spektrialueisiin. Kuparinäytteistä mitattiin

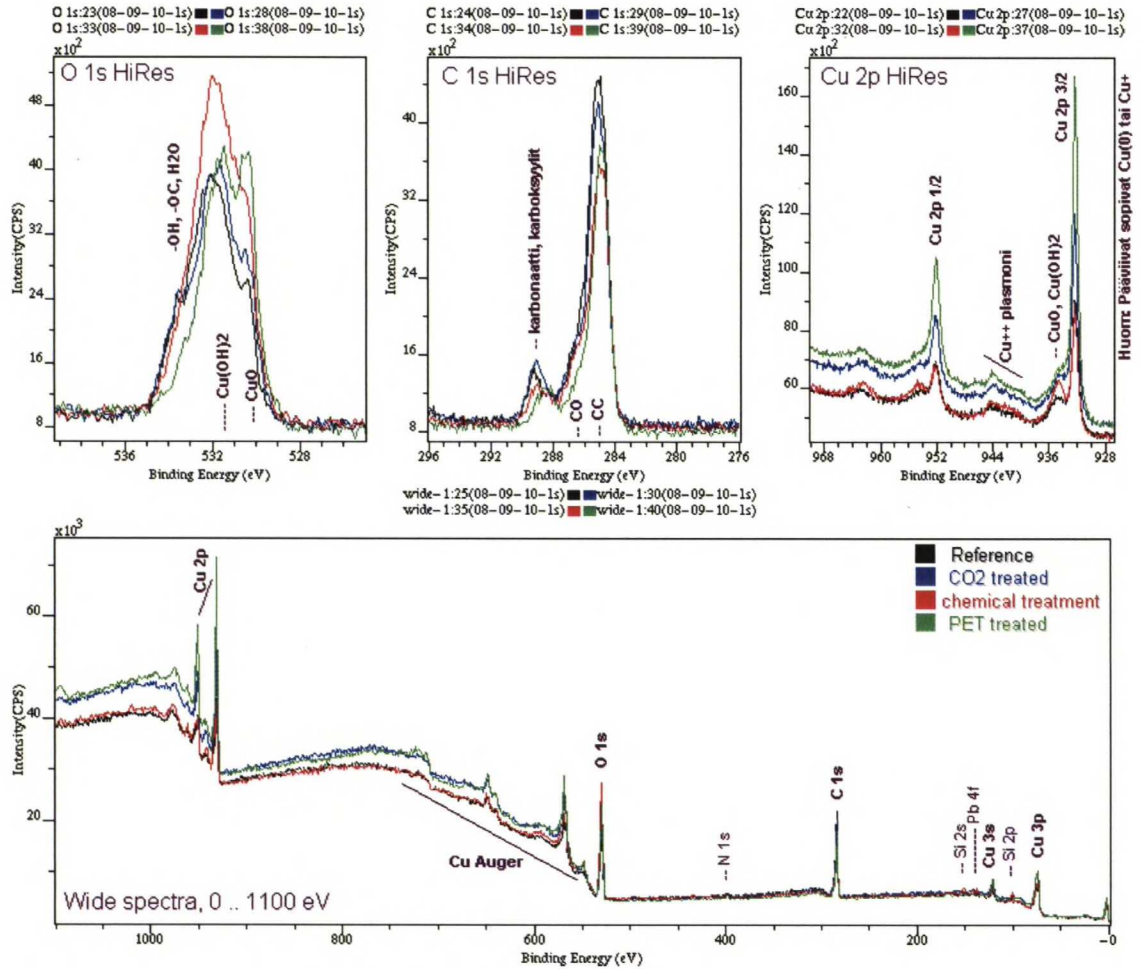
normaalit wide-mittaukset sekä HiRes Cu 2p. Kaikista näytteistä mitattiin wide-mittauksen lisäksi HiRes O ja C. Liitteen A taulukoissa on esitetty mittaustulosten keskiarvot kullekin näytteelle. Tulokset ovat atomiprosentteina. Joissakin näytteissä mittaustulosten hajonta oli melko suuri. Kuvassa 50 on esitetty yhteenvetona teräsnäytteiden ESCA-spektrit ja kuparinäytteiden vastaavat spektrit on esitetty kuvassa 51. Koska kummastakin materiaalista tutkittiin vain neljä näytettä, tulokset ovat kvalitatiivisia, eivät kvantitatiivisia. Käytetyillä mittaussparametreilla havaittujen alkuaineiden havainnointirajat vaihtelivat alkuaineen mukaan alueella 0,5-2 at-%. On vaikea sanoa tarkkoja virherajoja ESCA-analyysin tuloksille, koska havaittava alkuaine ei välttämättä ole jakautunut koko mittaustilavuudelle. Jos oletetaan, että havaittava alkuaine on jakautunut tasaisesti koko mittaustilavuudelle, tuloksen virhe on noin 5 % havainnointiraja. Tämän perusteella mittausrvirhettä havaituissa alkuainepitoisuuksissa voi olla noin 2,5-10 at-%:a



Kuva 50: Teräsnäytteiden ESCA-spektrit.

Teräsnäytteissä oli raudan, hiilen ja hapen lisäksi pintakontaminaationa sinkkiä, lyijyä, kalsiumia, fosforia ja piitä. Kemiallisesti esikäsitellyssä teräsnäytteessä oli pintakontaminaationa kaikkia edellä mainittuja alkuaineita, mutta PET-käsitellystä näytteestä ei löytynyt kalsiumia eikä fosforia. Myöskään CO₂-puhdistetusta näytteestä ei löytynyt kalsiumia. Kuvasta 50 nähdään, että CO₂- ja PET-käsiteltyjen näytteiden raudan spektrissä näkyy myös metallinen komponentti. Liitteen A.1 taulukosta nähdään, että kyseisissä teräsnäytteissä raudan osuus on suurempi kuin referenssinäytteessä ja kemiallisesti esikäsitellyssä näytteessä. Näytepintojen kromi on kaikkialla samanlaista ja sen tarkkaa kemialla on vaikea määrittää. Liitteen A.1 taulukosta nähdään, että PET-käsitellyssä näytteessä kromin osuus on kaikkein suurin ja referenssinäytteessä kaikkein pienin.

Teräsnäytteissä oleva hiili on pintakontaminaatiolle tyypillinen sekä määrältään että laadultaan ja siinä on enimmäkseen CC-sidoksia. Hapen spektrissä näkyy Fe-oksidoille tyypillinen komponentti ja spektrin muoto viittaa raudan ja kromin hydroksidoihin sekä pinnalle adsorboituneisiin OC-, OH- tai H₂O-ryhmiin. Kemiallisesti esikäsitellyssä näytteessä raudan havaitaan olevan hydroksidimuodossa. CO₂- ja PET-käsitellyissä näytteissä mittauspisteet ovat erittäin homogeenisia, mutta kemiallisesti esikäsitellyssä näytteessä pisteet ovat vain hieman homogeenisia. Teräsnäytteiden tuloksissa raudan viivojen jälkeinen spektri on huomattavasti kromia merkittävämpi, koska siitä nähdään, että kromi tulee esiin lähempää näytteen pintaa. Mitä pienempi sidosenergia irrotetuilla fotoelektroneilla on, sitä lähempää pintaa ne irtoavat. Esikäsitelyjen vaikutuksesta kromi rikastuu näytteen pintaan ja rauta peittyy. Eniten tätä tapahtuu PET-käsitellyssä näytteessä.



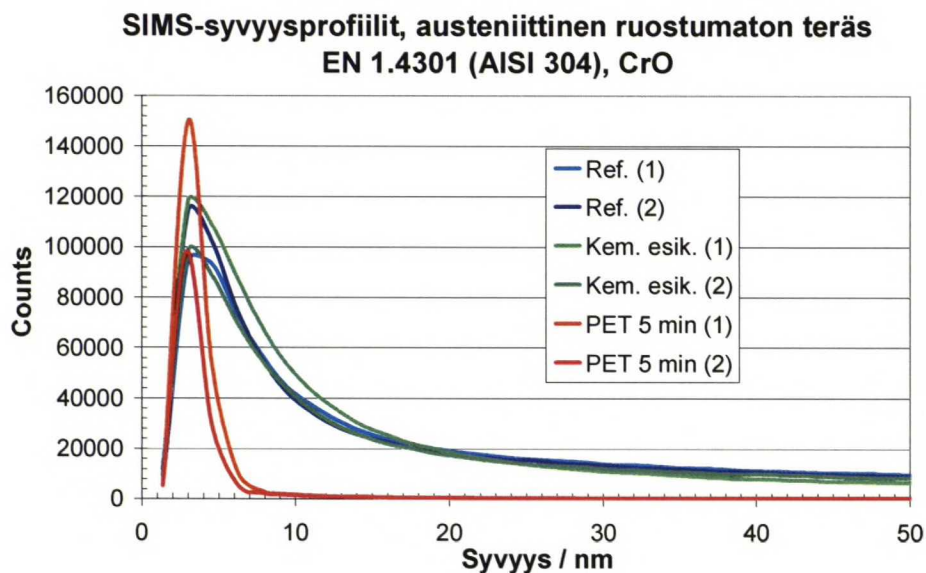
Kuva 51: Kuparinäytteiden ESCA-spektrit.

Kuparinäytteistä löytyi kuparin, hiilen ja hapen lisäksi myös muita alkuaineita, kuten tyypeä, sinkkiä, kalsiumia, lyijyä, piitä ja fosforia. Kemiallisesti esikäsitellyissä näytteissä oli kaikkia edellä mainittuja alkuaineita, mutta CO₂- ja PET-käsitellyissä näytteissä hiilen, kuparin ja hapen lisäksi oli ainoastaan tyypeä. Kuparin HiRes spektrissä (kuva 51) näkyy kaksi selvästi erilaista sidostilaa, jotka ovat metallinen kupari tai +1 kupari ja CuO tai Cu(OH)₂. +2 arvoisten kuparien takia spektrissä näkyy myös plasmoniviiva. Kemiallisesti käsitellyssä kuparinäytteessä on selvästi enemmän +2 arvoista kuparia ja todennäköisesti myös kuparihydroksideja. Teräsnäytteiden tapaan hiili on kuparinäytteissäkin pintakontaminaatiolle tyypillinen sekä määrältään että laadultaan ja hiili on enimmäkseen CC-sidoksina. Kemiallisesti esikäsittelystä kuparinäytteestä löytyvä pii on todennäköisesti peräisin käytetystä METEX PE E5-pesuaineliuoksesta, koska kyseinen liuos sisältää piitä.

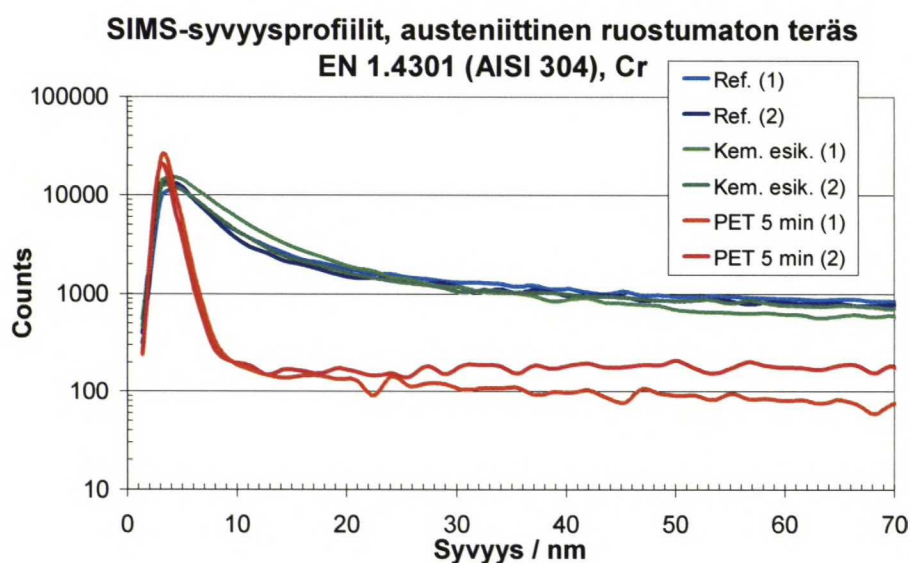
Kuparinäytteet ovat syvyysjakaumaltaan hyvin samanlaisia ja näytteiden hiili, lyijy ja sinkki ovat vain pintakontaminaationa. Liitteen A.2 tulostaulukosta nähdään, että referenssinäytteen pinnassa on eniten hiiltä ja vähiten kuparia verrattuna muihin näytteisiin. Kontaminaatioiden poistuessa kupari pääsee paremmin esiin näytteen pinnalla, joten esikäsitellyissä näytteissä kuparin osuus on suurempi kuin referenssinäytteessä. Kuparin osuus on kaikkein suurin PET-käsitellyssä näytteessä ja sen osuus on selvästi suurempi kuin CO₂-käsitellyssä tai kemiallisesti esikäsitellyssä näytteessä. Näytteen pinnalle muodostuneiden hydroksidien vuoksi kemiallisesti käsitellyssä näytteessä hapen osuus on jonkin verran suurempi kuin muissa näytteissä.

7.7 SIMS-tulokset

EN 1.4301 ja CW024A -näytteitä primääri-ionipommitettiin cesium-ionisuihkulla (Cs⁺), jonka energia oli 12 keV. Pommitetun alueen koko oli 270 x 280 µm² ja analysoitu alue oli 10 % pommitetusta alueesta. Sputterointinopeus oli kuparilla (CW024A) noin 0,2 nm/s ja teräksellä (EN 1.4301) noin 0,5 nm/s. Mittaustuloksista saadut SIMS-syvyysprofiilit olivat kvalitatiivisia, koska kummastakin materiaalista tutkittiin vain kemiallisesti esikäsitelty näyte ja 5 min PET-käsitelty näyte sekä referenssinäyte. Signaalien perusteella ei pystytty määrittämään näytteiden pinnalla olevien oksidikalvojen koostumusta eikä hapetusasteita. Signaalien perusteella tehtiin syvyysprofiilit, joista saatiin selville, kuinka syvältä näytteestä signaali tulee. Analyysissä mitattiin kuparista hiilen, typen, hydroksidin, piin, kuparin, kuparioksidin ja kuparidioksidin syvyysprofiilit. Teräksestä mitattiin hiilen, hapen, kromin, raudan, nikkelin, kromioksidin, rautaoksidin ja nikkelioksidin syvyysprofiilit. Kuvissa 52 ja 53 on esitetty yhteenvetona kromioksidin ja kromin syvyysprofiilit referenssiteräsnäytteessä ja esikäsitellyissä teräsnäytteissä. Taulukkoon 4 on koottu signaalisuhteet kuparinäytteissä, ja kuvissa 54 ja 55 on esitetty yhteenvetona kuparioksidien syvyysprofiilit referenssikuparinäytteessä ja esikäsitellyistä kuparinäytteistä. Jokaisesta näytteestä on tehty kaksi mittausta.



Kuva 52: Austeniittisen ruostumattoman teräksen EN 1.4301 SIMS-syvyysprofiilit, CrO.



Kuva 53: Austeniittisen ruostumattoman teräksen EN 1.4301 SIMS-syvyysprofiilit, Cr.

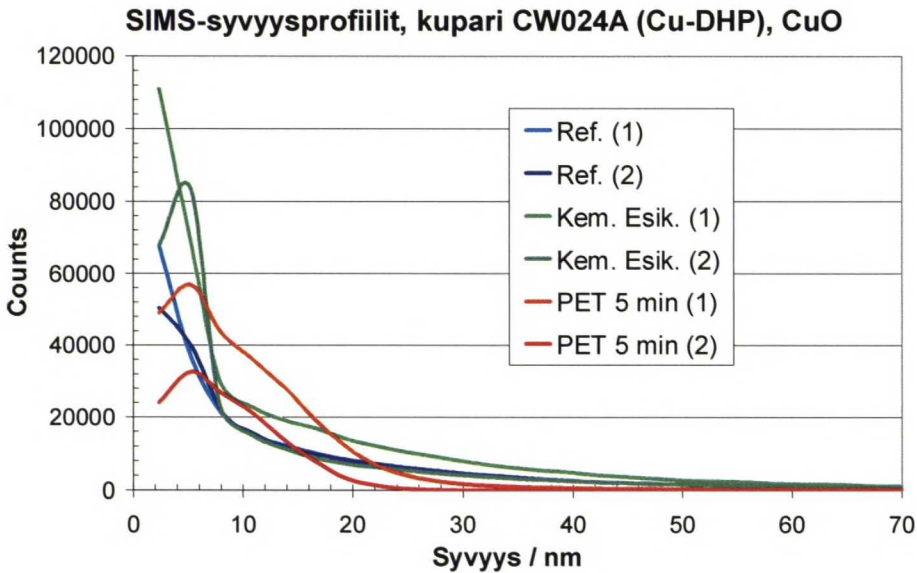
Kuten kuvista 52 ja 53 nähdään, kromi on rikastunut näytteen pinnassa parhaiten PET 5 min -näytteessä. Kromioksidikerroksen paksuus on PET 5 min -näytteessä selvästi alle 10 nm, ja se on huomattavasti ohuempi kuin referenssinäytteen tai kemiallisesti esikäsitellyn näytteen kromioksidikerros.

Kuparinäytteiden syvyysprofiilit eivät olleet niin selvästi tulkittavissa kuin teräsnäytteiden syvyysprofiilit. Taulukossa 4 on esitetty hapen, hydroksidin ja oksidien signaalien suhteet kuparinäytteissä. Suhde on laskettu syvyysprofiileista näytteiden pinnassa. Taulukosta 4 nähdään, että kemiallisesti esikäsitellyn näytteen pinnalla on hieman enemmän hydroksideja kuin PET 5 min -käsitellyssä näytteessä, ja että PET 5 min -näytteessä oksidien määrä on hieman pienempi kuin referenssinäytteessä. Lisäksi hiilen määrä on suuri referenssinäytteen pinnalla ja pitoisuus pienenee syvyyden funktiona. Kemiallisesti esikäsitellyssä ja PET 5 min -näytteessä hiilen määrä pienenee voimakkaammin syvyyden funktiona kuin referenssinäytteessä.

Taulukko 4: Signaalisuhteet kuparinäytteissä.

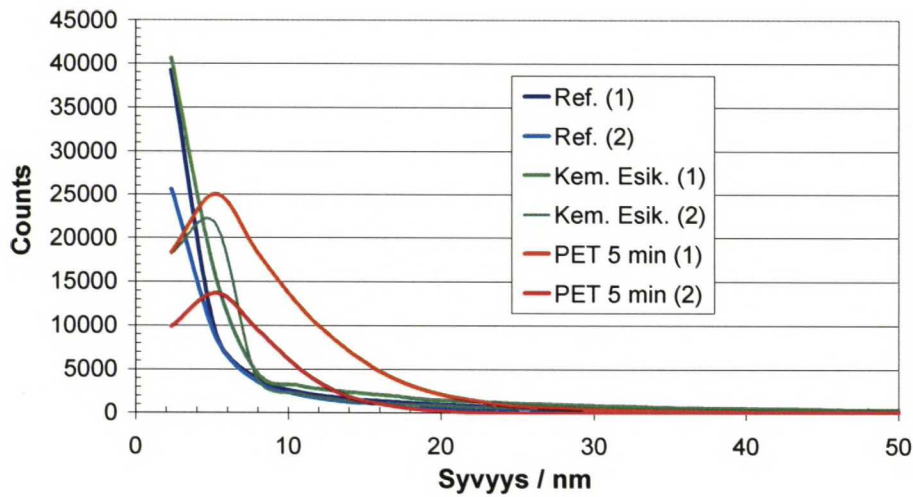
Näyte	O/Cu	OH/Cu	CuO/Cu	CuO ₂ /Cu
CW024A Ref.	1,2	0,59	1,4	0,56
CW024A Kem.esik.	1,1	0,83	1,1	0,31
CW024A PET 5 min	1,2	0,65	1,1	0,46

Kuvasta 54 nähdään, että CuO-kerros jatkuu noin 20 nm:iin asti ja PET 5 min -käsitellyllä näytteellä se on ohuin. Referenssinäytteessä ja kemiallisesti esikäsitellyssä näytteessä CuO -kerros on hieman paksumpi. Kuvasta 55 nähdään, että CuO₂ -kerros jatkui noin 10 nm:iin ja PET 5 min -käsitellyllä näytteellä se oli ohuin.



Kuva 54: Kuparin CW024A SIMS-syvyysprofiilit, CuO.

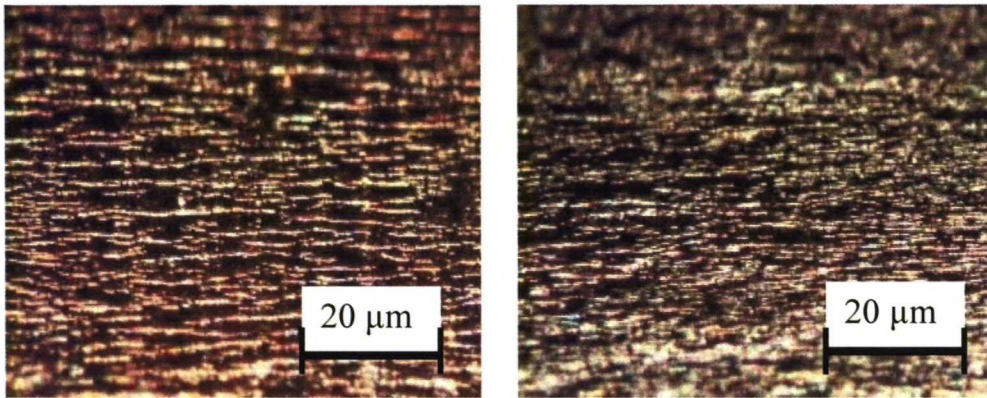
SIMS-syvyysprofiilit, kupari CW024A (Cu-DHP), CuO₂



Kuva 55: Kuparin SIMS-syvyysprofiilit, CuO₂.

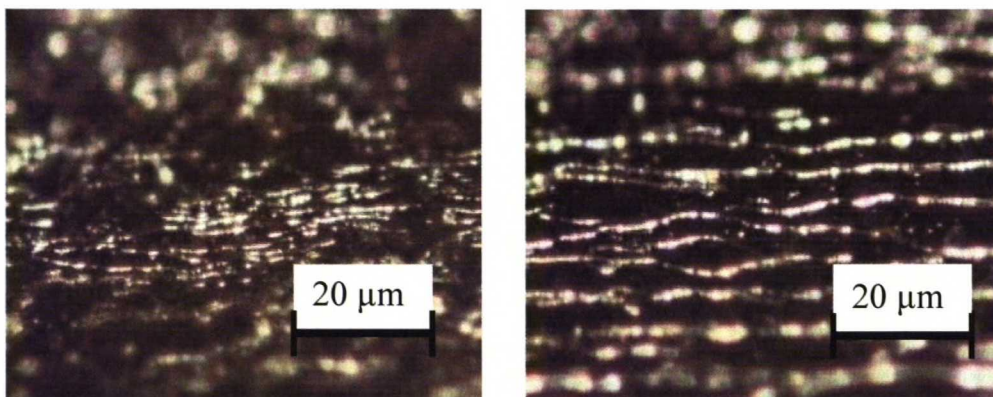
7.8 Taivutuskoe

Kaikki taivutetut kappalenäytteet kestivät 90°:n taivutuksen eli mikään näyte ei murtunut, eikä pinnoitteessa ollut lainkaan silmin nähtäviä säröjä. Sen sijaan mikroskooppitarkastelussa kaikissa näytteissä havaittiin poikittaisia säröjä. Ilmeisesti säröt olivat kaikissa näytteissä vain pinnoitteessa. Pinnoitettujen näytteiden säröilytaivumuksissa ei ollut kovin suuria eroja. Kaikissa näytteissä säröt ylettyivät suunnilleen yhtä etäälle taivutuskohdasta, mutta säröissä oli hieman kokoeroja riippuen näytteen esikäsittelyssä. Yleisesti kuparinäytteissä säröt olivat vähän helpommin havaittavissa kuin teräsnäytteissä. Kuparinäytteiden osalta kemiallisesti esikäsittelyssä näytteessä oli kaikkein pienimmät säröt ja molemmissa CO₂-käsittelyssä näytteissä oli kaikkein suurimmat säröt. Teräsnäytteiden säröissä oli vähemmän kokoeroja kuin kuparinäytteiden säröissä ja austeniittisten näytteiden säröissä oli ehkä hieman vähemmän kokoeroja kuin ferriittisissä näytteissä. Kuvassa 56 on vasemmalla taivutettu CW024A -levy, jonka esikäsittely on CO₂ 7 bar, ja oikealla on taivutettu EN 1.4016 -levy, jonka esikäsittely on PET 5 min.



Kuva 56: Vasemmalla pinnoitettu CW024A -levy (esikäsittely: CO₂ 7 bar), oikealla pinnoitettu EN 1.4016 -levy (esikäsittely: PET 5 min). Kumpaakin levyä on taivutettu 90° ja säröt ovat levyn suoralta osalta taivutuskohdan vierestä.

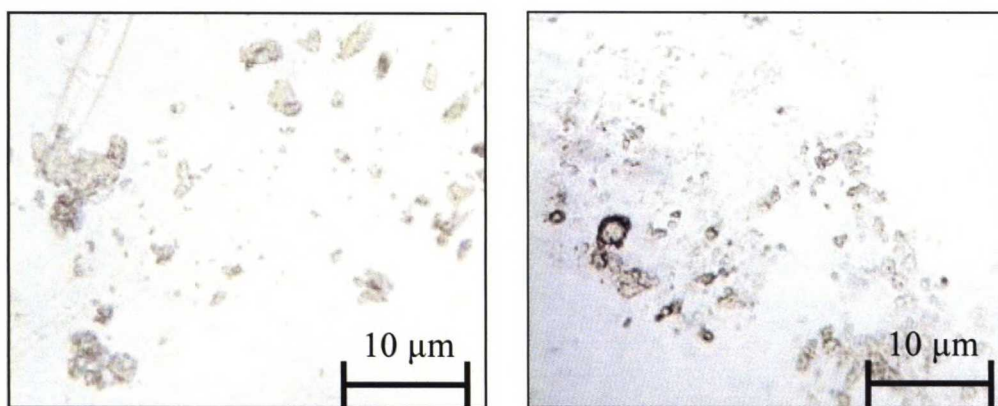
Pinnoitetuista teräsnauhanäytteistä kaikki muut paitsi referenssinauha kestivät 180°:n taivutuksen. Referenssinauhan pinnoitteessa säröt olivat silmin havaittavia ja pinnoite irtosi paloina taivutuskohdasta. Säröt PET-esikäsitelyjen nauhojen pinnoissa olivat havaittavissa vain optisella mikroskoopilla. Säröt olivat huomattavasti pienempiä kuin referenssinäytteen pinnoitteessa. Kaikkein pienimmät säröt olivat hitaimmalla vetonopeudella käsitellyllä nauhalla, joka oli myös kiiltävin nauha. Kyseisen nauhan vetonopeus oli 62,5 mm/min. Kuvassa 57 on vasemmalla pinnoitettu EN 1.4301 -nauha, jonka PET-esikäsittely vetonopeudella 62,5 mm/min, ja oikealla on pinnoitettu EN 1.4301 -referenssinauha, jota ei ole lainkaan esikäsittely.



Kuva 57: Vasemmalla pinnoitettu EN 1.4301-nauha (esikäsittely: PET-käsittely vetonopeudella 62,5 mm/min), oikealla pinnoitettu EN 1.4301 -referenssinauha. Kumpaakin nauhaa on taivutettu 180° ja säröt ovat nauhan suoralta osalta taivutuskohdan vierestä.

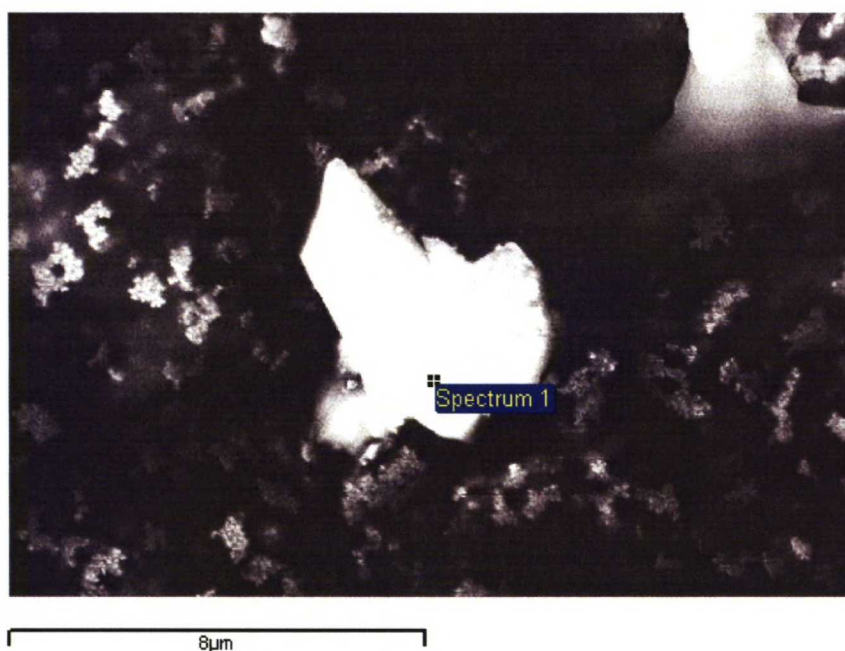
7.9 Teippitesti

Mistään kappalenäytteestä ei teippitestissä irronnut silminnähtäviä paloja pinnoitetta tai epäpuhtauksia näytteen pinnalta. Optisella mikroskoopilla tutkittaessa havaittiin joihinkin teippeihin selkeästi tarttuneen jotain näytteen pinnalta. Tarttumat saattoivat olla likapartikkeleita tai hyvin pieniä paloja pinnoitetta. Kuvassa 58 on esitetty optisella mikroskoopilla tutkittuja teippejä näytteistä CW024A PET 5 min ja EN 1.4301 CO₂ 3 bar. Optisten mikroskooppikuvien perusteella seitsemään teippiin oli tarttunut jotain. Todennäköisesti tarttumat olivat likaa, mutta näytteen CW024A PET 5 min teippiin oli saattanut tarttua pinnoitettakin.



Kuva 58: Vasemmalla näytteen CW024A (esikäsittely: PET 5 min) ja oikealla näytteen EN 1.4301 (esikäsittely: CO₂ 3 bar) teippien mikroskooppikuvat. Kummankin näytteen pinnasta irtosi joko likaa tai pinnoitetta.

Jos teippeihin näytti tarttuneen jotain optisten mikroskooppikuvien perusteella, kyseisten näytteille tehtiin uudet teippitestit hiiliteipillä. EDS-analyysien perusteella ainoastaan näytteestä CW024A PET 5 min irtosi hieman pinnoitetta (kuva 59) ja muista näytteistä hiiliteippeihin oli tarttunut ainoastaan likaa. EDS-analyysin mukaan näytteestä CW024A PET 5 min pinnasta irronneen partikkelin koostumus oli noin 73 at- % hiiltä ja noin 23 at- % piitä eli pinnoitetta. Enimmäkseen kyseinen partikkeli oli siis vain likaa. Kuvan 59 perusteella partikkeli oli muutaman mikrometrin kokoinen ja tutkitusta näytteestä löytyi muitakin vastaavia piitä sisältäviä partikkeleita. Yhteenveto teippitestin tuloksista on esitetty taulukossa 5.



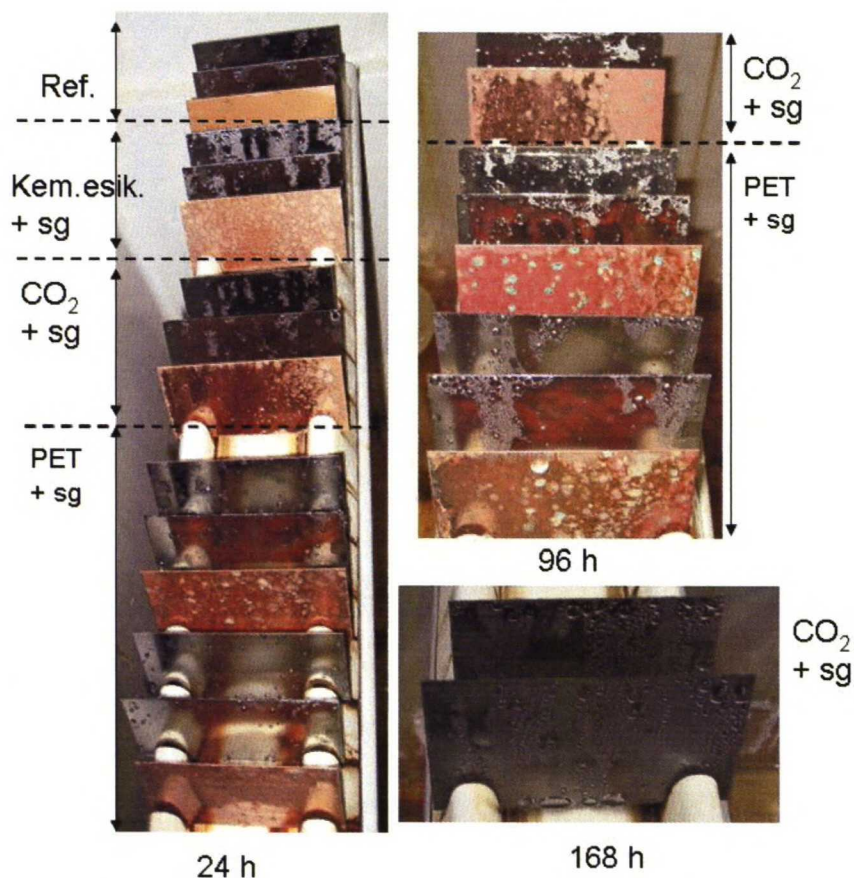
**Kuva 59: SEM-mikroskooppikuva näytteen CW024A (esikäsittely: PET 5 min) hiiliteipistä.
EDS-analyysin mukaan palassa on mukana pinnoitetta.**

Taulukko 5: Yhteenveto teippitestin tuloksista, pinnoitetut kappalenäytteet.

Esikäsittely	Alusta	Teippitesti
Kem. esik.	EN 1.4016	Ei mitään
Kem. esik.	EN 1.4301	Ei mitään
Kem. esik.	CW024A	hieman likaa ja pölyä
CO ₂ , 3 bar	EN 1.4016	hieman likaa ja pölyä
CO ₂ , 3 bar	EN 1.4301	hieman likaa ja pölyä
CO ₂ , 3 bar	CW024A	hieman likaa ja pölyä
CO ₂ , 7 bar	EN 1.4016	hieman likaa ja pölyä
PET, 1 min	EN 1.4016	hieman likaa ja pölyä
PET, 1 min	EN 1.4301	hieman likaa ja pölyä
PET, 1 min	CW024A	hieman likaa ja pölyä
PET, 3 min	EN 1.4016	Ei mitään
PET, 3 min	EN 1.4301	Ei mitään
PET, 5 min	EN 1.4016	Ei mitään
PET, 5 min	EN 1.4301	Ei mitään
PET, 5 min	CW024A	hyvin pieniä pinnoitteen paloja, ei silmin havaittavissa

7.10 Suolasumukoe

Kuvassa 60 on esitetty suolasumukokeessa olleita kupari- ja teräsnäytteitä 24, 96 ja 168 h:n kuluttua kokeen aloittamisesta.

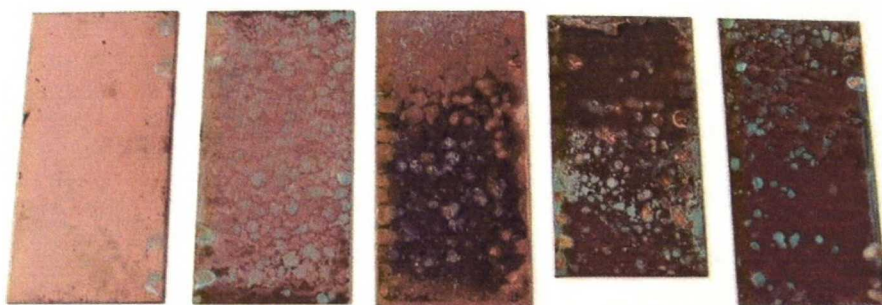


Kuva 60: Pinnoitetut kupari- ja teräsnäytteet sekä referenssinäytteet 24, 96 ja 168 h suolasumu-
altistuksen kuluttua.

Suolasumukokeessa ensimmäiset merkit korroosiosta ilmaantuivat kahden tunnin kuluttua kokeen aloittamisesta pinnoittamattomaan referenssikuparinäytteeseen, mutta pinnoitettujen kuparinäytteiden pinta oli tuolloin vielä yhtä siisti kuin ennen kokeen aloittamista. Pinnoitettuihin kuparinäytteisiin ensimmäiset merkit korroosiosta tulivat 24 h:n kuluttua kokeen aloittamisesta. Kuten kuvan 60 vasemmanpuoleisesta kuvasta nähdään, vesi ei muodosta enää lainkaan pisaroita pinnoittamattoman referenssikuparinäytteen pinnalle 24 h:n kuluttua. Korrosio on edennyt melko tasaisesti myös kemiallisesti esikäsitellyn ja pinnoitetun kuparinäytteen pinnalla, josta pinnoite

on syöpynyt pois lähes kokonaan. Eniten pinnoitetta näyttää olevan jäljellä CO₂-puhdistetun kuparinäytteen pinnalla (kts. kuva 60). Kuparinäytteet otettiin pois 96 h:n kuluttua, koska kaikista pinnoitetuista näytteistä pinnoite oli syöpynyt ainakin osittain tai kokonaan pois, ja korroosio oli päässyt vioittamaan näytepintaa erittäin paljon niin, että kaikkiin pinnoitettuihin näytteisiin oli muodostunut myös vihreää patinaa.

Kuvassa 61 on esitetty huuhdellut ja kuivatut kuparinäytteet korroosiokokeen jälkeen. Kaikissa näytteissä pinta on erittäin huonolaatuinen, mutta 3 bar:n CO₂-puhdistetussa näytteessä näyttää olevan jäljellä enemmän pinnoitetta kuin muissa esikäsitellyissä näytteissä. Hiiliteippitestin ja EDS-analyysin mukaan kaikista kuparinäytteiden pinnoilta irtoaa kuparioksidia ja pinnoitetta, jos se ei ollut vielä syöpynyt kokonaan pois suolasumukokeessa.

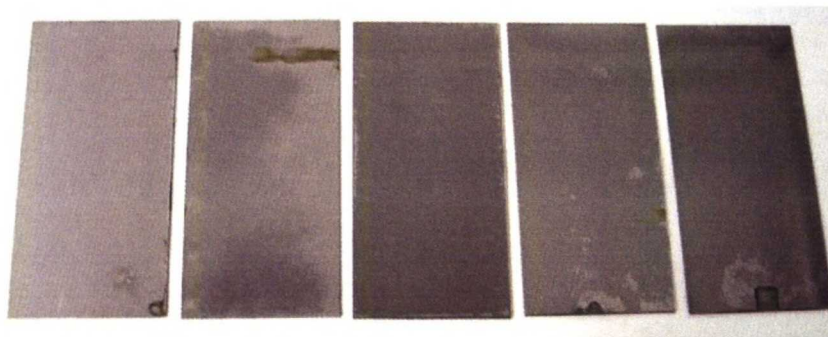


Kuva 61: Pinnoitetut CW024A -näytteet (pinnoittamaton referenssi, kemiallinen esikäsittele, CO₂-puhdistus 3 bar, PET 1 min, PET 5 min) 96 h suolasumukokeen jälkeen.

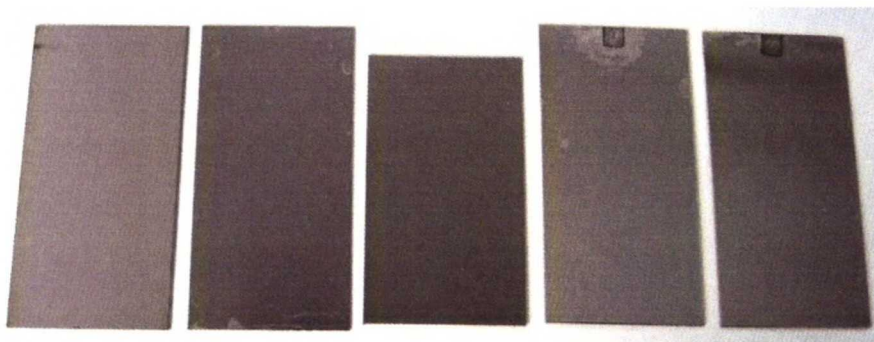
Pinnoitettujen teräsnäytteiden tai pinnoittamattoman referenssinäytteen pintaan ei muodostunut korroosiota 168 h suolasumukokeen aikana, ja pinnoite näytti olevan kokeen jälkeen vielä hydrofobinen eli vettä hylkivä, koska näytteiden pinnoilla oli vesipisaroita (kts. kuva 60, oikea alakulma). Ennen suolasumukoetta pinnoitettujen näytteiden kontaktikulmat olivat noin 95°-105°, ja suolasumukokeen jälkeen kontaktikulmat olivat enää noin 55°-65°, joten näytepintojen hydrofobisuus oli kuitenkin huonontunut erittäin paljon.

Kuvassa 62 on esitetty suolasumukokeessa olleet ferriittiset EN 1.4016-teräsnäytteet, ja kuvassa 63 on esitetty suolasumukokeessa olleet austeniittiset EN 1.4301-

teräsnäytteet. Kuvan 62 toisessa ja neljännessä näytteessä olevat ruostetahrat ovat peräisin näytetelineestä.



Kuva 62: Pinnoitetut ferriittiset EN 1.4016 -näytteet (pinnoittamaton referenssi, kemiallinen esikäsitely, CO₂-puhdistus 3 bar, PET 1 min, PET 5 min) 168 h suolasumukokeen jälkeen.

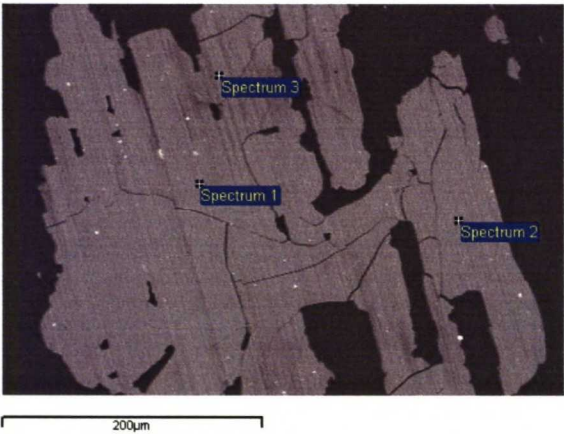


Kuva 63: Pinnoitetut austeniittiset EN 1.4301 -näytteet (pinnoittamaton referenssi, kemiallinen esikäsitely, CO₂-puhdistus 7 bar, PET 1 min, PET 5 min) 168 h suolasumukokeen jälkeen.

Kuvia 62 ja 63 vertailemalla nähdään, että pinnoite on syöpynyt enemmän ferriittisistä EN 1.4016-näytteistä kuin austeniittisista EN 1.4301-näytteistä. Molempien materiaalien PET-näytteistä pinnoite on syöpynyt näytteenkiinnittimen jättämän jäljen ympäriltä, mutta ferriittisestä PET 1 min -näytteestä (kuva 62) pinnoite on syöpynyt silmin havaittavina paloina muualtakin näytteestä. Kemiallisesti esikäsitellystä ferriittisestä näytteestä pinnoite on syöpynyt tasaisesti lähes koko näytteen alueelta. Kummankin materiaalin osalta CO₂-käsitellyssä näytteessä pinnoite näyttää vähiten syöpyneeltä.

Hiiliteippitestin ja EDS-analyysin mukaan pinnoitetta irtoaa kaikista suolasumukokeissa olleista teräsnäytteistä. Ferriittisistä EN 1.4016 -teräsnäytteistä vähiten pinnoi-

tetta irtosi 3 bar CO₂-käsittelystä näytteestä ja muilla esikäsittelyillä käsitellyistä näytteistä irtosi pinnoitetta suunnilleen yhtä paljon. Irronneiden pinnoitepalojen halkaisija oli noin 50-200 µm. Myös kaikista austeniittisista EN 1.4301-teräsnäytteistä irtosi pinnoitetta. 7 bar CO₂-käsitteltyyn näytteeseen teippi tarttui erittäin tiukasti kiinni, joten irronneiden pinnoitepalojen halkaisija oli noin 200 - yli 500 µm. Vähiten pinnoitetta irtosi PET 5 min -käsittelystä näytteestä, jossa irronneiden pinnoitepalojen koko oli vain noin 10-20 µm. Sekä austeniittisista että ferriittisistä näytteistä irronneissa pinnoitepaloissa oli noin 20-30 p-% piitä, joka paljastaa irronneen palan pinnoitteeksi. Kuvassa 64 on SEM-mikroskooppikuva pinnoitepalasta, joka on irronnut austeniittisesta EN 1.4301 CO₂ 7 bar -käsittelystä teräsnäytteestä. Pinnoitepalan halkaisija on lähes 400 µm, ja sen EDS:llä määritetty kvalitatiivinen koostumus on ilmoitettu taulukossa 6. EDS:n analyysivirhemahdollisuus on noin ± 0,5 at-%. Mittauksen Spectrum 3 mukaan näytteen pinnasta pinnoitteen mukana oli irronnut myös rautaa.



Kuva 64: SEM-mikroskooppikuva pinnoitetun EN 1.4301-näytteen (esikäsittely: CO₂ 7 bar) hiiliteipistä. EDS-analyysin mukaan palassa on mukana pinnoitetta (vaaleanharmaa alue) ja hyvin pieniä paloja alustamateriaalia (pienet valkoiset pisteet).

Taulukko 6: Kuvassa 63 olevan pinnoitepalan EDS-analyysit, tulokset atomiprosentteina.

EDS:n analyysivirhemahdollisuus noin ± 0,5 at-%					
Spectrum	C at-%	O at-%	Si at-%	Fe at-%	Total
Spectrum 1	36,5	47,8	15,7		100,0
Spectrum 2	32,1	49,7	18,2		100,0
Spectrum 3	24,6	48,5	12,4	14,5	100,0

8 Tulosten tarkastelu

Luvuissa 8.1-8.4 tarkastellaan tässä diplomityössä saatuja tuloksia sen perusteella, miten kukin esikäsittely vaikutti pinnan puhdistuvuuteen, rakenteeseen, pinnoitteen ja pinnan väliseen adheesioon sekä miten pinnoitteen ominaisuudet muuttuivat suolasumualtistuksessa. Lisäksi luvussa 8.5 arvioidaan PET-menetelmän soveltuvuutta metallituotteiden jatkuvatoimimiseen esikäsittelyyn.

8.1 Esikäsittelyjen vaikutus pinnan puhdistuvuuteen

Kaikki tutkitut esikäsittelymenetelmät puhdistivat näytepintaa, koska heti esikäsitteilyn jälkeen mitatut kontaktikulmat olivat pienempiä kuin referenssinäytteiden kontaktikulmat. Mitä puhtaampi pinta, sitä pienempi kontaktikulma pinnalla on. Puhdas pinta on hydrofiilinen, jolloin vesipisara leviää hyvin pinnalle. Siten myös pinnoite leviää hyvin puhtaalle pinnalle, jolloin saadaan siisti, tasainen pinnoite. Kontaktikulmamittausten mukaan kemiallinen esikäsittely puhdisti parhaiten ferriittistä EN 1.4016-teräspintaa ja PET-käsittely puhdisti parhaiten austeniittista EN 1.4301-teräspintaa ja CW024A-kuparipintaa. Terästen erilaiset ominaisvastukset ja hiilipitoisuudet sekä ferriittisen teräksen magneettisuus ovat saattaneet vaikuttaa siihen, että austeniittisen ruostumattoman teräksen pinta puhdistui PET-käsittelyllä ferriittisen ruostumatonta teräspintaa paremmin. Kuparilla PET-puhdistetun näytteen ja referenssinäytteen kontaktikulmissa ei ole niin suurta eroa kuin austeniittisessä ruostumattomalla teräksellä, koska kuparinäytteet hapettuivat välittömästi PET-käsittelyn jälkeen. CO₂-puhdistus jätti näytepinnat vähemmän hydrofiilisiksi kuin muut menetelmät, koska tällä menetelmällä käsitellyissä näytteissä kontaktikulmat olivat huomattavasti suuremmat kuin muilla menetelmillä käsitellyissä näytteissä.

Muutaman viikon kuluttua uusituissa kontaktikulmamittauksissa havaittiin, että kaikilla näytteillä hydrofiilisyys lähestyi alkuperäistä tasoa, eli näytteet olivat kontaminoituneet. Sen vuoksi pinnoitus pitää tehdä mahdollisimman pian esikäsitteilyn jälkeen, koska esikäsittelyjen vaikutus puhdistuvuuteen ei ole pitkäkestoinen. Jos halut-

taisiin tarkemmin selvittää säilytysajan vaikutusta kontaktikulmaan, pitäisi näytteistä tehdä useita kontaktikulmamittauksia eripituisten aikojen kuluttua esikäsittelystä.

Tehtyjen ESCA-mittausten perusteella todettiin, että kaikilla esikäsittelymenetelmillä ei saatu puhdistettua pintoja yhtä tasaisesti. Kemiallinen esikäsittely ei ollut puhdistanut koko näytepintaa yhtä hyvin kuin muut menetelmät, koska mittauspisteet olivat vähemmän homogeeniset kuin muilla menetelmillä käsitellyissä näytteissä. Kirjallisuuden mukaan huolellisella huuhtelulla voidaan parantaa pinnan puhdistuvuutta kemiallisessa esikäsittelyssä. CO₂-puhdistetuissa näytteissä koko näytepinta oli puhdistunut hyvin homogeenisesti, mutta PET-puhdistetuissa näytteissä pinnan puhdistuvuuden lisäksi muut pinnan ominaisuudet olivat parempia kuin CO₂-puhdistetuissa näytteissä. CO₂-puhdistetuissa teräsnäytteissä oli pinnalla enemmän metallista rautaa ja vähemmän kromia kuin PET-käsitellyissä teräsnäytteissä, eli kromioksidikerros on osittain poistunut teräsnäytteiden pinnalta CO₂-puhdistuksessa.

8.2 Esikäsittelyjen vaikutus pinnan rakenteeseen

Ruostumattomilla teräksillä kromia rikastuu näytteen pintaan ja rauta peittyy, kun pintaa puhdistetaan esikäsittelyillä. Materiaalin pintaan muodostuu kromioksidikerros, ja sen paksuus riippuu käytetystä esikäsittelymenetelmästä. SIMS-mittauksilla saatiin selville, että PET-käsitellyn austeniittisen EN 1.4301-teräsnäytteen pintaan oli rikastunut eniten kromia ja kromioksidikerroksen paksuus oli alle 10 nm. Ferriittisen EN 1.4016-teräksen kromioksidikerroksen tutkiminen jäi puutteelliseksi, koska materiaalin magneettisuuden vuoksi sitä ei tutkittu ESCA:lla eikä SIMS:llä. Kromioksidikerros sekä austeniittisissä että ferriittisissä teräsnäytteissä oli niin ohut, ettei sitä juurikaan saatu näkyviin TEM:llä.

SEM-näytteiden pintatarkastelusta saatiin selville, että puhdistumisen ja pintaprofiilin tasoittumisen lisäksi PET-käsittely syövyttää näytteen pintaa jonkin verran, jolloin materiaalin raerakenne alkaa tulla esiin. Kaikkein parhaiten raerakenne oli näkyvissä PET 5 min -käsitellyssä austeniittisessä EN 1.4301 -teräsnäytteessä. Näytteen pintaprofiili oli hävinnyt austeniittisessä EN 1.4301-teräsnäytteessä jo yhden minuut-

tin PET-käsittelyssä, mutta ferriittisessä ruostumattomassa teräsnäytteessä yhden minuutin PET-käsittely ei riittänyt poistamaan pintaprofiilia. Teräslaatujen erilaiset ominaisvastukset ja hiilipitoisuudet sekä ferriittisen teräksen magneettisuus ovat saattaneet vaikuttaa siihen, että PET-käsittely vaikutti voimakkaammin austeniittisen ruostumattoman teräksen pintaan kuin ferriittisen ruostumattoman teräksen pintaan. Kuparinäytteissä ei ollut vastaavaa pintaprofiilia kuin teräsnäytteissä, mutta myös PET-käsitellyissä kuparinäytteissä oli havaittavissa syöpymistä, jolloin raerakenne tuli esiin.

Mitä profiloidumpi PET-menetelmässä käsiteltävien näytteiden tai nauhojen pinta on, sitä pidemmän ajan pintaprofiilin tasoittuminen kestää. Jatkuvatoinisesti PET-käsitellyn teräsnauhan pintaa ei saatu yhtä kiiltäväksi kuin PET-käsiteltyjen teräsnäytteiden pintaa, koska nauhan pinta oli voimakkaasti profiloitu. Täytyy kuitenkin muistaa, että esikäsitely ja kiillottaminen ovat kaksi eri asiaa, eli pelkäksi esikäsitelystä riittää lyhytkestoisempi PET-käsittely kuin kiillottamisessa tarvittaisiin.

Kuparinäytteiden PET-käsittelyssä oli ongelmia, koska sekä kuparinauha että -näytteet hapettuivat voimakkaasti välittömästi PET-käsittelyn jälkeen. Oksidikerroksesta huolimatta kuparin pinta oli tasoittunut PET-käsittelyssä, mutta näytteiden ulkonäkö oli huonontunut käsittelyn myötä. Kuparinauhan hapettuminen oli kappale-näytteitä voimakkaampaa, koska koko kuparinauha piti käsitellä ennen kuin se voitiin huuhdella ja kuivata. Jotta kuparinauhan hapettuminen jatkuvatoimisessa PET-käsittelyssä voitaisiin minimoida, nauhan huuhtelu-, kuivaus- ja pinnoitusvaiheet olisi hyvä yhdistää samaan laitteistoon, jossa PET-esikäsitely tapahtuu. Myös kuparioksidikerrosten paksuudet vaihtelivat esikäsitelymenetelmästä riippuen.

CO₂-puhdistetuissa teräsnäytteissä pintaprofiili oli kaikkein voimakkaimmin näkyvissä, eikä pinnan syöpymistä ei tapahdu. CO₂-puhdistus on esimerkiksi hiekkapuhallusta hellävaraisempi käsittely, jolloin vastaavaa pinnan kulumista ei silloin tapahdu. Pintaprofiili oli havaittavissa myös kemiallisesti esikäsitellyissä teräsnäytteissä, muttei kuitenkaan yhtä voimakkaasti kuin CO₂-käsitellyissä näytteissä.

8.3 Esikäsittelyjen vaikutus pinnan ja pinnoitteen väliseen adheesioon

Sooli-geeli -pinnoitteiden ja alustamateriaalin välisen adheesio- tutkiminen oli haastavaa, koska teippi- ja taivutuskokeilla oli vaikeaa saada eroja eri tavalla esikäsittelyjen näytteiden välille. Ohuilla ja läpinäkyvillä pinnoitteilla pinnoitetuista näytteistä oli hankala sanoa, irtosiko näytteistä pinnoitetta vai ei, koska mahdolliset irronneet partikkelit eivät olleet silmin havaittavia. Adheesiota sooli-geeli -pinnoitteen ja alustamateriaalin välillä kappalenäytteissä olisi pystytty arvioimaan paremmin, jos esikäsittelyjen näytteiden lisäksi olisi pinnoitettu myös esikäsittelemättömiä referenssinäytteitä. Myös pinnoitteen X- tai ristikkonaarmutuksella olisi ehkä saatu havainnollisempia tuloksia teippitestissä.

Teräsnauhoista pinnoitettiin jatkuvatoimisesti PET-käsittelyjen nauhojen lisäksi käsittelemätön referenssinauha. Tällöin nähtiin selvästi, millainen adheesiota parantava vaikutus esikäsittelyllä oli, koska referenssinauhan pinnoite murtui silminnähden taivutuksessa, mutta säröt esikäsittelyjen nauhojen pinnoiteissa voitiin havaita vasta optisella mikroskoopilla. Lisäksi säröt olivat kaikkein pienimpiä hitaimmalla vetonopeudella esikäsitellyn nauhan pinnoitteessa, jonka käsittelyaika elektrolyytissä oli ollut kaikkein pisin.

Saadut tulokset todistavat sen, että sooli-geeli -pinnoitettavat materiaalit pitää esikäsitellä, jotta pinnoite tarttuu hyvin alustamateriaaliin. Kirjallisuuden mukaan sooli-geeli -pinnoitteilla on yleensä hyvä adheesio sopivalla esikäsittelyllä käsitellyn alustamateriaaliin ja pääasiassa adheesioon pyritään vaikuttamaan valmistamalla sopiva, alustamateriaaliin hyvin kiinnittyvä sooli-geeli -pinnoite.

8.4 Pinnoitteen suolasumualtistumisen seuraukset

Suolasumukokeen perusteella esikäsittelyillä ei ollut vaikutusta korroosionkestävyyteen, koska pinnoite vanhentui (menetti hydrofobisuuttaan) esikäsittelystä riippumatta. Pinnoitettuihin kuparinäytteisiin muodostui ensimmäiset merkit korroosiosta jo 2

h:n kuluttua suolasumukokeen aloittamisesta. Kuparinäytteiden suolasumukoe lopetettiin 96 h:n kuluttua, jolloin pinnoite oli syöpynyt kuparinäytteistä ainakin osittain tai lähes kokonaan, ja näytepinnoille oli muodostunut korroosiotuotteita. Käytetty sooli-geeli -pinnoite ei soveltunut kuparinäytteiden korroosiosuojaukseen, koska pinnoite ei kestänyt kuparipinnalla ja tällöin korroosio pääsi nopeasti käyntiin perusaineessa.

Sekä pinnoitettuihin teräsnäytteisiin että pinnoittamattomiin referenssinäytteisiin ei tullut lainkaan merkkejä korroosiosta 168 h:n suolasumukokeen aikana. Näytepinnan hydrofobisuus oli huonontunut erittäin paljon kaikissa näytteissä esikäsittelystä riippumatta, mikä johtui pinnoitteen vanhenemisestä. Suolasumukokeen jälkeen tehdysissä hiiliteippitestissä pinnoite irtosi kaikista näytteistä esikäsittelystä riippumatta, joten pinnoitteen adheesio oli huonontunut suolasumukokeessa. Pinnoitteen ja suolasumun kemialliset reaktiot ovat saattaneet vaikuttaa pinnoitteen vanhenemiseen ja adheesiohuonontumiseen. Myös pinnoitteen huokoisuus on voinut vaikuttaa pinnoitteen vanhenemiseen. Koska referenssiteräsnäytteisiin ei tullut merkkejä korroosiosta 168 h:n suolasumukokeen aikana, ruostumattomien teräspintojen korroosiosuojaus käytetyllä sooli-geeli -pinnoitteella ei näytä olevan tarpeellista. Vaikkei käytetyllä pinnoitteella ollut merkitystä ruostumattomien teräspintojen korroosiosuojauksen kannalta, niin pinnoite teki kuitenkin pinnoista hydrofobisia.

8.5 PET-menetelmän soveltuvuus metallituotteiden jatkuva-toimiseen esikäsittelyyn

PET-menetelmä soveltuu metallituotteiden jatkuvatoimiseen esikäsittelyyn, koska panosprosessina olevan PET-laitteiston muuttaminen toimivaksi kelalta-kelalle -laitteistoksi onnistui. Laitteistolla onnistuttiin esikäsittelemään sekä austeniittista EN 1.4301-teräsnauhaa että CW008A-kuparinauhaa. Teräsnauhalla saatiin parempia esikäsittelytuloksia kuin kuparinauhalla, koska kuparinauhan pintaan alkoi muodostua oksidikerrosta välittömästi esikäsittelyn jälkeen. Pinnankarheusmittausten perusteella kuparinauhan pinta oli kuitenkin tasoittunut oksidikerroksesta huolimatta.

Kiiltävin pinta ja siistein pinnoite teräsnauhaan saatiin hitaimmalla vetonopeudella, (62,5 mm/min), jolloin nauhan käsittelyaika elektrolyytissä oli riittävän pitkä. Käytetyt vetonopeudet olivat alueella 62,5 - 375 mm/min. Käytetyn teräsnauhan pinta oli voimakkaasti profiloitu, joten vähemmän profiloitu teräsnauha olisi todennäköisesti kiillottunut ja tasoittunut yhtä hyvin myös suuremmalla vetonopeudella. Täytyy kuitenkin muistaa, että esikäsittely ja nauhan kiillottaminen ovat eri asioita, joten pelkäksi esikäsittelyksi riittäisi lyhyempi käsittelyaika kuin kiillottamisessa tarvittaisiin.

Tässä työssä nauhan esikäsittely, huuhtelu, kuivaus ja pinnoittaminen olivat erillisiä työvaiheita, mutta prosessia kehittämällä huuhtelu, kuivaus ja pinnoittaminen voitaisiin yhdistää samaan laitteistoon, jossa jatkuvatoiminen PET-esikäsittely tapahtuu.

9 Yhteenveto ja johtopäätökset

Diplomityössä tehtyjen kokeiden perusteella saatiin selville, että PET-käsittely soveltuu parhaiten austeniittisen ruostumattoman teräksen EN 1.4301 puhdistamiseen. Ferriittinen ruostumaton teräs EN 1.4016 puhdistui sen sijaan parhaiten kemiallisella esikäsittelyllä. PET-käsittely sopii myös kuparimateriaaleille, mutta käsittelyssä on kuitenkin ongelmana kuparin voimakas hapettuminen välittömästi käsittelyn jälkeen. Oksidikerroksesta huolimatta vesi levisi kontaktikulmamittauksessa PET-käsitellyn kuparin päälle paremmin kuin kemiallisesti esikäsiteltyjen tai CO₂-puhdistettujen kuparinäytteiden päälle. Mitä puhtaampi pinta on, sitä paremmin pinnoite leviää pinnalle. Tulosten perusteella esikäsittelyillä oli siten vaikutusta pinnoitettavuuteen, mutta pinnoitteen ominaisuuksiin esikäsittelyt eivät enää vaikuttaneet, koska pinnoitetut näytteet olivat yhtä hydrofobisia eli vettä hylkiviä esikäsittelystä riippumatta.

Kelalta-kelalle PET-laitteiston rakentaminen onnistui. Austeniittisella EN 1.4301-teräsnauhalla paras ulkonäkö ja siistein pinnoite saatiin hitaimmalla vetonopeudella 62,5 mm/min. Suunnilleen 0,5 m pituisen nauhan käsittelyaika hitaimmalla vetonopeudella oli noin 8 min. Käytetty teräsnauha oli voimakkaasti profiloitua, joten vähemmän profiloituneen nauhan pinta olisi todennäköisesti saatu yhtä kiiltäväksi ja pintaprofiili tasoitettua myös suuremmalla vetonopeudella. Täytyy kuitenkin muistaa, että pinnan kiillottaminen ja esikäsittely ovat eri asioita eli pelkäksi esikäsittelyksi riittää lyhytkestoisempi käsittely kuin kiillottamiseksi.

Puhdistavan esikäsittelyn vaikutuksesta ruostumattoman teräksen pintaan rikastuu kromia, jolloin rauta peittyy. Tätä esiintyi kaikkein eniten PET-käsitellyllä austeniittisella EN 1.4301-teräsnäytteellä, ja muodostunut kromioksidikerros oli myös ohuin PET-käsitellyssä näytteessä. Kromioksidikerrosta (paksuus alle 10 nm) ei havaittu TEM:llä, mutta se voitiin määrittää ESCA- ja SIMS-kokeissa. PET-käsittely myös syövyttää näytteen pintaa jonkin verran, jolloin pintaprofiili tasoittuu ja pinnan rae-rakennetta saadaan esiin. Esikäsittelyjen, erityisesti PET-käsittelyn, vaikutusten tutkiminen ferriittisissä ruostumattomissa teräsnäytteissä jäi hieman puutteelliseksi, koska materiaalin magneettisuuden vuoksi niitä ei tutkittu ESCA:lla ja SIMS:llä.

PET-käsittelyn etu kemialliseen esikäsittelyyn verrattuna on, että se sisältää vähemmän työvaiheita kuin kemiallinen esikäsittely. Varsinkin kemiallisessa esikäsittelyssä huolellinen huuhtelu on tärkeää käsittelyn jälkeen. Kemiallisen esikäsittelyn huonona puolena on, että käsittelyssä muodostuu hydroksideja näytteen pinnalle. Tätä ilmiötä ei esiinny PET-käsittelyssä, koska pinnan puhdistuminen tapahtuu näytteen pinnalla syntyvien sähköpurkausten vaikutuksesta näytteen ollessa elektrolyytissä, joka on myrkytön suolaliuos. PET-menetelmän suuri tehon tarve rajoittaa menetelmän käyttöä suurien kappaleiden esikäsittelyssä. Menetelmä soveltuu sen vuoksi pienille kappaleille, koska tehontarve kasvaa kappaleen koon kasvaessa. CO₂-puhdistus oli kaikkein nopein ja vähiten työvaiheita sisältävä menetelmä työssä vertailluista esikäsittelymenetelmistä. CO₂-puhdistuksella ei kuitenkaan saatu yhtä puhdasta pintaa aikaan kuin muilla käytetyillä menetelmillä. Lisäksi ruostumattomien teräsnäytteiden pinta-profiili jäi kaikkein voimakkaimmin näkyviin tällä menetelmällä. Kuparinäytteiden hapettuminen ei kuitenkaan ollut ongelmana CO₂-puhdistuksessa.

10 Jatkotutkimusehdotukset

Tässä diplomityössä nauhan huuhteleminen, kuivaus ja pinnoittaminen olivat erillisiä työvaiheita jatkuvatoimisen PET-käsittelyn jälkeen, mutta prosessia kehittämällä nauhan huuhtelu, kuivaus ja pinnoitus voitaisiin yhdistää samaan laitteistoon, jossa jatkuvatoiminen PET-käsittely tapahtuu. Tällöin PET-käsittely soveltuisi nykyistä paremmin myös kuparinauhalle, koska silloin kuparinauhan hapettuminen vähentyisi, kun koko nauhaa ei tarvitse käsitellä ennen kuin nauha voidaan huuhdella, kuivata ja pinnoittaa.

Esikäsittelyjen vaikutus ferriittisten teräsnäytteiden pintarakenteeseen jäi vielä epäselväksi, koska materiaalin magneettisuuden vuoksi materiaalia ei tutkittu ESCA:lla ja SIMS:llä tässä diplomityössä. Myös austeniittisen ruostumattoman teräksen pintaan muodostuvan kromikerroksen tutkimisessa riittää haasteita, koska kromikerroksen ohuuden vuoksi sen täydellinen karakterisointi on vaikeaa.

Pinnankarheusmittauksia voisi tehdä eri menetelmillä esikäsitellyistä näytteistä, jolloin saataisiin paremmin selville pinnankarheuden vaikutus pinnoitettavuuteen. Eri-tyisesti CO₂-puhdistetun pinnan pinnankarheus olisi mielenkiintoista selvittää, koska näissä kokeissa CO₂-puhdistetuissa ruostumattomissa teräsnäytteissä näytti olevan riittävä adheesio pinnoitteen ja alustamateriaalin välillä, vaikka kontaktikulmamittauksen perusteella CO₂-puhdistettu pinta ei ollut puhdistunut yhtä hyvin kuin muilla esikäsitteilymenetelmillä ja näytteisiin jäi voimakas pintaprofiili.

Lisäksi jos halutaan tarkemmin tutkia PET-menetelmää materiaalin kiillottamisen kannalta, niin pinnan kiiltoa voidaan arvioida erilaisilla ulkonäkömittauksilla, esimerkiksi heijastuvuus- ja värimittauksilla.

11 Lähdeluettelo

1. Matthews, A., Leyland, A., Yerokhin, A., Pilkington, T., Novel Plasma Electrolytic Treatment Process to Improve the Wear and Corrosion Performance of Light-Alloys, University of Sheffield, Department of Engineering Materials, 2004, 6 s.
2. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, Surface and Coatings Technology, 1999, Vol. 122, nro 2-3, s. 73-93, ISSN/ISBN 02578972.
3. Snizhko, L.O., Yerokhin, A.L., Pilkington, A., Gurevina, N.L., Misnyankin, D.O., Leyland, A., et al., Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions, Electrochimica Acta, 2004, Vol. 49, nro 13, s. 2085-2095, ISSN/ISBN 0013-4686.
4. Aliofkhazraei, M., Taheri, P., Rouhaghdam, A.S., Dehghanian, C., Systematic Study of Nanocrystalline Plasma Electrolytic Nitrocarburising of 316L Austenitic Stainless Steel for Corrosion Protection, Cailiao Kexue Yu Jishu / Journal of Materials Science & Technology, 2007, Vol. 23, nro 5, s. 665-671, ISSN/ISBN 1005-0302.
5. Nie, X., Tsotsos, C., Wilson, A., Yerokhin, A.L., Leyland, A., Matthews, A., Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels, Surface and Coatings Technology, 2001, Vol. 139, nro 2-3, s. 135-142, ISSN/ISBN 02578972.
6. Patentti: EP0563671. Process for electrolytical coating of material and so forth. (Keksijät: Sergejevitsj, M.B., Vjatsjeslavovits, S.I., Valerjevitsj, E.A., Aleksandrovi, F.J.), Appl. EP19930104239 19930316, 6.10.1993.
7. Patentti: EP 1 596 404 A2. Plasma treatment of anodic oxides for electrolytic capacitors. (Keksijät: Liu, Y., Muffoletto, B., Goad, D.), Appl. 05252981.5, 16.11.2005, 8 s.
8. Saatavissa: <http://www.keronite.com/>, 19.3.2008.
9. Elektrolyyttinen sähköpurkauskiillotus -esite, VTT Valmistustekniikka, 2000, 2 s.
10. Patenttihakemus: Laite elektrokemiallista työstöä varten. (Keksijät: Stepanenko, A.V., Stanishensky, V.K., Parshuto, A.E., Kosobutsky, A.A., Khlebtsevich, V.A., Malyavko, S.S., et al.), Appl. 903164, 21.6.1990, 17 s.
11. Gupta, P., Tenhundfeld, G., Daigle, E.O., Ryabkov, D., Electrolytic plasma technology: Science and engineering-An overview, Surface and Coatings Technology, 2007, Vol. 201, nro 21, s. 8746-8760, ISSN/ISBN 0257-8972.
12. Mahiout, A., Koskinen, J., Hildén, J., Koskinen, J., Metallituotteiden pintakäsittely pet-menetelmällä, 2000, Saatavissa: <http://www.tsr.fi/tutkimus/tutkittu/hanke.html?id=98359>, katsottu: 7.4.2008.

13. Aromaa, J., Korroosionestotekniikan perusteet, Espoo, Teknillinen korkeakoulu, Helsinki University of Technology publications in materials science and metallurgy 168, 2005, 132 s., ISSN/ISBN 951-22-7829-4.
14. Meletis, E.I., Nie, X., Wang, E.L., Jiang, J.C., Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces, Surface and Coatings Technology, 2002, Vol. 150, nro 2-3, s. 246-256, ISSN/ISBN 0257-8972.
15. Spur, G., Uhlmann, E., Elbing, F., Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application, Wear, 1999, Vol. 233-235, s. 402-411, ISSN/ISBN 00431648.
16. Vuorio, T., Sooli-geeli-pinnoitteiden suojaominaisuuksien riippuvuus esikäsitte-lystä ja pinnoitetyypistä, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Materiaalitekniikan osasto, 2005, 129 s.
17. Buinger, A., Thorough and abrasion free, Blast cleaning with dry ice, Pharma + Food International 2000, 2000, s.42-44.
18. Seibel, B., Harnessing the cleaning power of dry ice, Finishing Today, 2007, Vol. 83, nro 3, s. 22-29, ISSN/ISBN 1073-4651.
19. Scott, S., Dry ice blasting for paint stripping and surface preparation, Metal Finishing, 2000, Vol. 98, nro 6, s. 493-499, ISSN/ISBN 00260576.
20. Elbing, F., Anagreh, N., Dorn, L., Uhlmann, E., Dry ice blasting as pretreatment of aluminum surfaces to improve the adhesive strength of aluminum bonding joints, International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003, Vol. 23, nro 1, s. 69-79, ISSN/ISBN 0143-7496.
21. Johnson, S., Cleaning molds - Part II blasting with dry ice, Plastics Technology, 2007, Vol. 53, nro 7, s. 65-67, ISSN/ISBN 0032-1257.
22. Seibel, B., Process machinery: Dry ice blasting removes fouling residue from molds in the press, Rubber World, 2006, Vol. 235, nro 1, s. 22-23, ISSN/ISBN 0035-9572.
23. Coldblasters Oy:n kotisivu (CO₂-puhdistusta tekevä yritys), Saatavissa: <http://www.coldblasters.fi>, katsottu 26.11.2008.
24. Krieg, M., Carbon Dioxide in Manufacturing Technology, Futur, 2007, nro 1-2, s. 12-13, Saatavissa: http://www.ipk.fraunhofer.de/pr/futur/heft-2007_1-2_english/futur_1-2_2007_englisch.pdf, katsottu 27.11.2008.
25. The coolest cleaning method you'll ever use. Dry ice blasting with CRYOCLEAN®. -esite, Linde Gas, 2005, 20 s.
26. Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T., Corrosion (3rd Edition) Volumes 1-2, Elsevier, 1994, 3184 s. (luku 12, s. 1-32), Saatavissa:

http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=713&VerticalID=0, katsottu: 7.1.2009, ISSN/ISBN 978-0-7506-1077-3 (painettu), ISSN/ISBN 978-0-0805-2351-4 (sähköinen).

27. Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt, Helsinki, Metalliteollisuuden keskusliitto MET, 1999, 189 s., ISSN/ISBN 951-817-696-5.

28. The Canning Handbook 2005 – Extract, PRE-TREATMENT: Cleaning, Pickling and Bright Dipping, 2005, Saatavissa: http://www.macdermid.com/industrial/pdf/Chapter_3-Pretreatment.pdf, katsottu 10.7.2008.

29. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, Materials Park (OH): ASM International, 1994, 577 s., ISSN/ISBN 0-87170-503-6.

30. Raaka-ainekäsikirja 1: Muokatut teräkset, Helsinki, Metalliteollisuuden keskusliitto MET, 2001, 361 s., ISSN/ISBN 951-817-751-1 (osa 1).

31. Steel Grades, Properties and Global Standards -esite, 2005, Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/29152.epibrw>, katsottu 10.7.2008.

32. Kutz, M., Handbook of Materials Selection, John Wiley & Sons, 2002, 1497 s. (s. 68-88 ja 135-200), Saatavissa: http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1058&VerticalID=0, katsottu: 7.1.2009, ISSN/ISBN 978-0-471-35924-1 (painettu), ISSN/ISBN 978-1-59124-748-7 (sähköinen).

33. SFS-EN 10088-1 Ruostumattomat teräkset 1: Ruostumattomien terästen luettelo, 2. painos, Helsinki, Suomen standardisoimisliitto, 2005, 53 s.

34. Standard Cr-Ni Stainless Steels -esite, 2006, Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/33392.epibrw>, katsottu 10.7.2008.

35. Ferritic stainless steel 4016 -esite, 2007, Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/36718.epibrw>, katsottu 10.7.2008.

36. Raaka-ainekäsikirja 3: Kuperimetallit, Helsinki, Metalliteollisuuden keskusliitto MET, 2001, 186 s., ISSN/ISBN 951-817-742-2.

37. Saatavissa: <http://www.luvata.com/en/Products-and-Services/Markets-We-Serve/Architecture-and-Building/Building-Materials/?currentChild=32291>, katsottu 22.7.2008.

38. Oxygen-Free Copper for Industrial Applications -esite, 2007, Saatavissa: <http://www.luvata.com/532db8df-dc9d-4ff5-b768-cbcb83183cf4.fodoc>, katsottu 10.7.2008.

39. Ritschkoff, A., Mahlberg, R., Hakkarainen, T., Salparanta, L., Mannila, J., Posti, O., Kallio, M., Vesa, A., Löija, M., Iitti, H., Takala, S., Mäntylä, T., Levänen, E., Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat, Espoo, VTT, VTT Tiedotteita - Research Notes 2294, 2005, 45 s., Saatavissa:

<http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2005/T2294.pdf>, Katsottu 30.5.2008, ISSN/ISBN 1235-0605 (painettu), 1455-0865 (sähköinen).

40. Brinker, C.J., Sol-gel science The physics and chemistry of sol-gel processing, Boston, Academic Press, 1990, 908 s., ISSN/ISBN 0-12-134970-5.

41. Kololuoma, T., Preparation of multifunctional coating materials and their applications, Espoo, Technical Research Centre of Finland, VTT Publications 499, 2003, 62 s., ISSN/ISBN 951-38-6227-5 (nid.).

42. Hartikainen, R., Inorganic/organic hybrid materials preparation via sol-gel method, Espoo, Helsinki University of Technology, Teknillinen korkeakoulu Fysikaalisen kemian ja sähkökemian laboratorio Raportti 27, 2000, 23 s., ISSN/ISBN 951-22-4966-9 (nid.).

43. Sol-gel technologies and their products, Chemat Technology, Inc. Saatavissa: <http://www.chemat.com/4.tpl?cart=11321280385334661>, katsottu 30.5.2008.

44. Tiwari, S.K., Mishra, T., Gunjan, M.K., Bhattacharyya, A.S., Singh, T.B., Singh, R., Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications, Surface and Coatings Technology, 2007, Vol.201, nro 16-17, s. 7582-7588, ISSN/ISBN 0257-8972.

45. Lopez, D.A., Rosero-Navarro, N.C., Ballarre, J., Duran, A., Aparicio, M., Cere, S., Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: Electrochemical evaluation, Surface and Coatings Technology, 2008, Vol. 202, nro 10, s. 2194-2201, ISSN/ISBN 0257-8972; 0376-4583.

46. Wang, H., Akid, R., A room temperature cured sol-gel anticorrosion pretreatment for Al 2024-T3 alloys, Corrosion Science, 2007, Vol. 49, nro 12, s. 4491-4503, ISSN/ISBN 0010-938X.

47. ASM handbook, Volume 5, Surface engineering, Materials Park (OH): ASM International, 1994, 1039 s. (3-17), ISSN/ISBN 0-87170-384-X.

48. Handbook of deposition technologies for films and coatings - science, technology and applications, Park Ridge, N.J: Noyes Publications; 2001, 865 s. (108-156), ISSN/ISBN 1-59124-045-X.

49. Nikkola, J., Mannila, J., Mahlberg, R., Siivinen, J., Kolari, M., Mahiout, A., Sol-gel based protective coatings for copper products, Journal of Coatings Technology and Research, 2008, Vol. 5, nro 3, s. 335-344, ISSN/ISBN 1547-0091 (nidottu) 1935-3804 (sähköinen).

50. Gorecki, G., Importance of rinsing during pretreatment, Metal Finishing, 2008, Vol. 105, nro 12, s. 98-101, ISSN/ISBN 0026-0576.

51. Boysen, W., Protective coatings on copper prepared by sol-gel for industrial applications, Surface and Coatings Technology, 1999, Vol. 122, nro 1, s. 14-17, ISSN/ISBN 0257-8972.

52. Tan, A.L.K., Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of copper, *Thin Solid Films*, 2008, Vol. 516, nro 16, s. 5706-5709, ISSN/ISBN 0040-6090.
53. Chou, T.P., Chandrasekaran, C., Cao, G.Z., Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, Vol. 26, nro 1-3, s. 321-327, ISSN/ISBN 0928-0707.
54. Atanacio, A.J., Latella, B.A., Barbé, C.J., Swain, M.V., Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films, *Surface and Coatings Technology*, 2005, Vol. 192, nro 2-3, s. 354-364, .
55. Koleske, J., V., Mechanical Properties of Solid Coatings, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006, s. 1-15, Saatavissa:
<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780470027318/eac/article/a0608/current/pdf>, katsottu: 15.11.2008.
56. The Pocket Goniometer, Saatavissa:
<http://www.pocketgoniometer.com/main.php?cont=concept&lang=fi>, katsottu 19.9.2008.
57. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Volumes 1-2, John Wiley & Sons, 2002, 1065 s. (251-277), ISSN/ISBN 978-0-471-49083-8, 978-1-59124-816-3 (sähköinen).
58. ASM handbook, Volume 9, Metallography and microstructures, Materials Park (OH), ASM International, 2004, 1184 s. (355-367), ISSN/ISBN 0-87170-706-3.
59. ASM handbook, Volume 5, Surface engineering, Materials Park (OH), ASM International, 1994, 1039 s. (660-668), ISSN/ISBN 0-87170-384-X.
60. ASM handbook, Volume 5, Surface engineering, Materials Park (OH): ASM International, 1994, 1039 s. (669-678), ISSN/ISBN 0-87170-384-X.
61. TKK Analyysikeskus, ESCA, Saatavissa:
<http://www.tkk.fi/Yksikot/Analyysikeskus/Esca.html>, katsottu: 1.9.2008.
62. Saatavissa: <http://www.topanalytica.com>, katsottu: 1.9.2008.
63. SFS-EN ISO 17132:en Paints and varnishes. T-bend test., 2008, 12 s.
64. ASTM D3359-95a Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test., 1997, 7 s.
65. SFS-ISO 9227 Korroosiokokeet keinotekoisissa kaasuympäristöissä. Suolasumukokeet., 2001, 42 s.
66. SFS-EN ISO 10289 Metallisilla alustoilla olevien metallisten ja muiden epäorgaanisten pinnoitteiden korroosiotestausmenetelmät. Korroosiokokeissa olleiden koekappaleiden ja valmiiden tuotteiden arvostelu., 2001, 26 s.

67. PUHTEET1-raportti, VTT Uudet materiaalit, julkaistaan vuonna 2009 sarjassa VTT Tiedotteita.

68. Metex PE E5 Seosmetallien pesuaine, käyttöohje, MacDermid Scandinavia, Oy Suomen Gutex AB, 2008, 1 s.

ESCA-mittaustulokset, teräsnäytteet

Steel samples	#	O 1s	C 1s	Fe 2p	Cr 2p	Pb 4f	Cu 2p	N 1s	Zn 2p	Si 2p	Ca 2p	P 2p	Huomioita
Fe, Reference keskiarvo	1	35,4 %	45,9 %	8,8 %	1,3 %	0,4 %	0,9 %	1,6 %	0,7 %	4,0 %	0,3 %	0,7 %	huom: terässarjan mittauksissa kaikissa pidennetty wide-ajo Fe SC CO2: homogeeniset pisteet No2: vain tässä pisteessä ei lyijyä Fe, PET: homogeeniset pisteet
	2	35,1 %	47,7 %	7,4 %	1,4 %	0,0 %	0,5 %	2,0 %	0,2 %	3,7 %	0,5 %	1,3 %	
	<>	35,3 %	46,8 %	8,1 %	1,4 %	0,2 %	0,7 %	1,8 %	0,5 %	3,9 %	trace	1,0 %	
Fe, SC CO2 keskiarvo	1	38,8 %	41,2 %	14,4 %	2,1 %	0,2 %	0,6 %	0,9 %	0,5 %	0,9 %	0,0 %	0,5 %	Fe SC CO2: homogeeniset pisteet No2: vain tässä pisteessä ei lyijyä Fe, PET: homogeeniset pisteet
	2	43,1 %	35,1 %	16,4 %	2,5 %	0,3 %	0,5 %	0,9 %	0,2 %	0,7 %	0,1 %	0,3 %	
	<>	40,9 %	38,2 %	15,4 %	2,3 %	0,2 %	0,6 %	0,9 %	0,3 %	0,8 %	trace?	trace?	
Fe, Kemiallinen keskiarvo	1	40,4 %	42,9 %	7,6 %	5,2 %	0,4 %	0,4 %	0,7 %	0,4 %	1,0 %	0,2 %	0,8 %	No2: vain tässä pisteessä ei lyijyä Fe, PET: homogeeniset pisteet
	2	42,2 %	36,7 %	10,6 %	6,8 %	0,0 %	0,0 %	0,6 %	0,2 %	1,0 %	0,5 %	1,4 %	
	3	41,7 %	40,1 %	8,3 %	5,6 %	0,3 %	0,0 %	0,9 %	0,6 %	0,7 %	0,5 %	1,4 %	
Fe, PET keskiarvo	<>	41,4 %	39,9 %	8,8 %	5,9 %	0,2 %	0,1 %	0,7 %	0,4 %	0,9 %	0,4 %	1,2 %	Fe, PET: homogeeniset pisteet
	1	40,2 %	33,2 %	14,4 %	8,5 %	0,3 %	0,0 %	1,0 %	1,1 %	1,3 %	0,1 %	0,0 %	
	2	41,4 %	33,0 %	15,0 %	8,6 %	0,4 %	0,0 %	0,7 %	0,4 %	0,4 %	0,1 %	0,1 %	
Fe, PET keskiarvo	3	41,5 %	31,5 %	14,3 %	8,2 %	0,4 %	0,7 %	1,0 %	1,0 %	1,2 %	0,3 %	0,0 %	Fe, PET: homogeeniset pisteet
	<>	41,1 %	32,5 %	14,6 %	8,4 %	0,4 %	0,2 %	0,9 %	0,8 %	1,0 %	0,3 %	0,0 %	
HUT reference													
S&S (steel series)	bef	43,2 %	56,8 %										hiilen CC-komponentti 3.9 at% hiilen CC-komponentti 4.1 at% --> UHV ok molemmissa sarjoissa
S&S	bef	43,5 %	56,5 %										

ESCA-mittaustulokset, kuparinäytteet

Copper samples	#	O 1s	C 1s	Cu 2p	N 1s	Zn 2p	Ca 2p	Pb 4f	Si 2p	P 2p	Huomioita
Cu, Reference	1	32,3 %	57,6 %	8,2 %	0,9 %	0,3 %	0,7 %				huom: kuparisarjan mittauksissa Normaali wide + HiRes Cu
	2	29,7 %	62,5 %	5,9 %	1,2 %	0,5 %	0,3 %				
	3	27,5 %	62,4 %	7,6 %	1,6 %	0,8 %	0,1 %				
	<>	29,8 %	60,8 %	7,2 %	1,2 %	0,5 %	trace				
Cu, SC CO2	1	31,3 %	59,4 %	8,9 %	0,3 %						
	2	31,7 %	57,7 %	10,3 %	0,3 %						
	3	33,1 %	56,0 %	10,1 %	0,8 %						
	<>	32,1 %	57,7 %	9,8 %	0,5 %						
Cu, Kemiallinen	1	35,3 %	51,4 %	6,3 %	1,5 %	1,3 %	0,3 %	0,1 %	3,1 %	0,6 %	
	2	39,0 %	47,5 %	8,5 %	1,1 %	0,1 %	0,3 %	0,2 %	3,4 %	0,0 %	
	3	36,3 %	46,4 %	9,0 %	1,3 %	1,8 %	0,2 %	0,1 %	4,6 %	0,4 %	
	<>	36,9 %	48,4 %	8,0 %	1,3 %	1,0 %		0,1 %	3,7 %	trace?	
Cu, PET	1	34,4 %	45,3 %	19,8 %	0,5 %						
	2	32,9 %	49,1 %	16,6 %	1,4 %						
	3	34,7 %	48,4 %	15,3 %	1,6 %						
	<>	34,0 %	47,6 %	17,2 %	1,2 %						
HUT reference											
S&S (steel series) S&S	bef	43,2 %	56,8 %								hiilen CC-komponentti 3.9 at% hiilen CC-komponentti 4.1 at% --> UHV ok molemmissa sarjoissa
	bef	43,5 %	56,5 %								